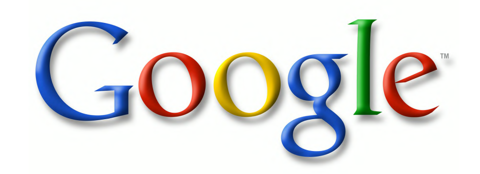






ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XXXVII.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XXXVII.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XXXVII.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT DREIUNDSIEBZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

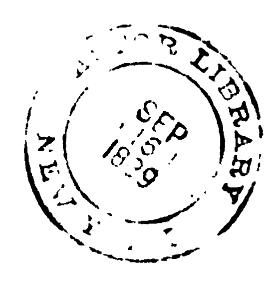
G. WIEDEMANN.

NEBST SIEBEN FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1889.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt.

Neue Folge. Band XXXVII.

Fünftes Heft.

Geschlossen am 15. März 1889.

Sechstes Heft.

Geschlossen am 10. Mai 1889.

Siebentes Heft.

Geschlossen am 15. Juni 1889.

Achtes Heft.

Geschlossen am 10. Juli 1889.

Nachweis zu den Figurentafeln.

1889. ANNALEN № 5.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXVII.

I. *Ueber die normale Entzündungsgeschwindigkeit explosiver Gasgemische; von W. Michelson.*

(Hierzu Taf. II Fig. 1—6.)

Seit der annähernden Schätzung von Davy und den ersten numerischen Bestimmungen von Bunsen haben sich nur wenige Forscher mit der Entzündungsgeschwindigkeit von Gasgemischen beschäftigt. Es sind viele hierher gehörende Fragen noch nicht erledigt, und es scheint sogar ein Mangel an klaren Begriffen und genügend scharfen Definitionen vorhanden zu sein.

Die verschiedenen möglichen Arten der Verbrennung explosiver Gasgemische, und namentlich der physikalische Unterschied zwischen langsamer Verbrennung und Explosionswelle sind in der Arbeit der Herren Mallard und Le Chatelier[1]) ausführlich besprochen; wir wollen daher nicht darauf zurückkommen.

Vorliegende Arbeit bezieht sich ausschliesslich auf die Erscheinung der sogenannten normalen Verbrennung, d. h. auf diejenigen Fälle, wo die Reaction nur durch Wärmeleitung (und nicht durch Compression) von Ort zu Ort fortschreitet.

Da jedes Raumelement eines explosiven Gasgemisches schon alle zur Verbrennung nothwendigen Bestandtheile enthält, und die Reaction selbst im allgemeinen sehr schnell beendigt ist, so geschieht in jedem Augenblick die eigentliche Verbrennung blos in einer sehr dünnen Schicht, welche wir der Kürze halber die „Verbrennungsfläche" nennen wollen. Diese Fläche trennt die ganze in Betracht kommende Gasmasse in zwei Theile: einerseits befindet sich das noch nicht entzündete Gemisch, andererseits die in der Nähe

1) Mallard u. Le Chatelier, Ann. des Mines. (8) 4. p. 274. 1883.

der Fläche noch sehr erhitzten Verbrennungsproducte. Die Dicke dieser Verbrennungsschicht ist selbstverständlich nicht unendlich klein und hängt von der Geschwindigkeit der chemischen Reaction, vom Grade der Dissociation u. s. w. ab; bei allen wirklich explosiven Gemischen ist sie aber so gering, dass wir zu unseren Zwecken vollkommen berechtigt sind, sie als eine Fläche zu bezeichnen.

Beim Fortschreiten der Verbrennung bewegt sich diese Fläche gegen die unentzündeten Theile des Gases, kann aber im allgemeinen dabei auch ihre Form verändern. Um dennoch eine eindeutige und physikalisch völlig bestimmte Definition der Geschwindigkeit, mit welcher die Verbrennung fortschreitet, zu erhalten, bleibt uns offenbar blos ein Weg: Wir betrachten zwei unendlich nahe Lagen der Verbrennungsfläche, welche den Zeitpunkten t und $t + dt$ entsprechen. dn sei die an jeder Stelle normal zur ursprünglichen Lage der Fläche gemessene Verschiebung derselben. Das Verhältniss $u = dn/dt$ nennen wir normale Entzündungsgeschwindigkeit des betreffenden Gasgemisches.

Selbstverständlich setzt diese Definition voraus, dass die unverbrannten Theile des Gases bis zum Augenblick der Entzündung sich in vollkommener Ruhe befinden, oder, da diese Bedingung in der Wirklichkeit nie erfüllt ist, ist es zweckmässiger, zu sagen, dass dabei blos die relative Verschiebung der Verbrennungsfläche gegen das unentzündete Gas gemeint wird.

Die so definirte Geschwindigkeit der Entzündung hängt von dem Drucke und der Zusammensetzung des explosiven Gases ab und ist für den Zustand desselben eine ebenso charakteristische Grösse, wie etwa die Wärmeleitungsfähigkeit, die Dichte oder die specifische Wärme.

Der Allgemeinheit wegen müsste allerdings noch vorausgesetzt werden, dass die Entzündungsgeschwindigkeit auch von der Form der Verbrennungsfläche, namentlich von deren Krümmung abhängt und daher sogar in einem homogenen Gemisch von Punkt zu Punkt verschieden sein könnte.

Aus der vorliegenden Untersuchung scheint aber hervorzugehen, dass diese vermuthliche Abhängigkeit von der Krümmung nur unbedeutende Aenderungen in der Entzün-

dungsgeschwindigkeit verursachen kann, welche die Grenzen der zufälligen Beobachtungsfehler nicht überschreiten und daher bis jetzt nicht nachweisbar sind. Wir wollen daher im Folgenden annehmen, dass die normale Entzündungsgeschwindigkeit von der Krümmung der Verbrennungsfläche unabhängig sei.

Um die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung experimentell zu messen, bieten sich von selbst zwei wesentlich verschiedene Methoden: entweder man entzündet ein ursprünglich ruhendes Gasgemisch an einer Stelle und beobachtet (sei es unmittelbar oder durch mechanische, electrische, photographische Selbstregistrirmethoden) das Fortschreiten der Flamme von Ort zu Ort, oder anderseits man gibt den entzündbaren Gasen eine derartige bekannte fortschreitende Bewegung, dass die Flamme sich unbeweglich erhalte, und misst auf diese Weise blos die relative Verschiebung der Gase gegen die Flamme.

Die erstgenannte Methode, welche bei der Beobachtung der Explosionswelle[1]) die einzig mögliche ist, wurde auch auf die langsame Verbrennung von Schlösing und Mondésir[2]), von Berthelot und Vieille[3]) und besonders von Mallard und Le Chatelier[4]) angewandt.

Ungeachtet der grossen Sorgfalt, welche namentlich die letzten Forscher auf ihre Ausarbeitung verwendet haben, ergab diese Methode keine sicheren und genügend übereinstimmenden Resultate. Es ist auch leicht zu ersehen, dass dieselbe mit principiellen und unvermeidlichen Fehlern behaftet und daher keiner wesentlichen Vervollkommnung fähig ist.

Der grösste Fehler rührt von den Bewegungen der

1) Vgl. Berthelot, Sur la force des matières explosives d'après la Thermochimie. Paris 1883. 1. p. 133; auch Berthelot u. Vieille, Ann. de chim. et de phys. (5) 28. p. 289. 1883.

2) Die Untersuchung dieser Herren ist meines Wissens leider niemals veröffentlicht worden und wird blos mehrfach als durch mündliche Mittheilungen bekannt citirt, z. B. bei H. Sainte-Claire Deville, Leçons sur la dissociation. Paris 1864—1866. p. 298, bei Mallard u. Le Chatelier u. a.

3) Berthelot u. Vieille, l. c. p. 322.

4) Mallard u. Le Chatelier, l. c. p. 306.

unentzündeten Gasmasse, welche sehr bald nach der Entzündung entstehen und in keiner Weise weder vermieden, noch in Rechnung gebracht werden können. Wie Mallard und Le Chatelier gezeigt haben, können diese Bewegungen nicht nur fortschreitend sein, sondern auch in sehr raschen und heftigen Oscillationen bestehen.

Zweitens kann während der Beobachtungsperiode aus der ruhig brennenden oder oscillirenden Flamme eine Explosionswelle entstehen, was die Messung ganz ausserordentlich fälschen kann.

Drittens werden wegen der Gefahr derartiger Experimente oft ziemlich enge Röhren dazu verwendet, und ist daher der Einfluss der Abkühlung durch die Wände ein sehr bedeutender, namentlich da die Flamme nicht blos eine Stelle der Röhre erwärmt, sondern ihre ganze Länge durchwandern muss.

Viertens ist die fortschreitende Verbrennungsfläche keine Ebene, sondern eine meistens sehr verschieden gekrümmte Fläche, und es wird daher nicht die oben definirte normale Entzündungsgeschwindigkeit, sondern eine andere nicht vollständig bestimmte und von der Form der Fläche abhängige Grösse gemessen. Von den beiden letztgenannten Umständen kommt es, dass Röhren von verschiedenen Durchmessern verschiedene Resultate geliefert haben.

Endlich ist die Expansion der Gase beim Verbrennen nicht vollkommen frei, und daher der Druck in der Nähe der Verbrennungsfläche ein anderer als der ursprüngliche. Die nach dieser Methode gemessenen Geschwindigkeiten beziehen sich also auf höhere und unbekannte Drucke.

Zu allen diesen Umständen gesellen sich noch die Schwierigkeiten der Messung kurzer Zeitintervalle, Verspätung der Anzeige des Durchganges der Flamme u. s. w. Wegen der Bewegung der Gase, des höheren Druckes und der Entstehung der Explosionswelle sind die erhaltenen Zahlen meist viel zu gross.

Die zweite Methode ist in ihrer einfachsten und bis jetzt auch allein gebrauchten Form zuerst von Bunsen[1])

1) Bunsen, Pogg. Ann. **131.** p. 161. 1866.

angewandt worden. Er füllte ein Eudiometer mit Knallgas, liess dasselbe aus einer kleinen Oeffnung in der dünnen Wand des Gefässes ausströmen und zündete den Strahl an. Dann verminderte er die Ausströmungsgeschwindigkeit, bis die Flamme ins Gefäss zurückschlug, und nahm an, in diesem Augenblicke sei die Ausströmungsgeschwindigkeit der Entzündungsgeschwindigkeit gleich. Später wurde genau dieselbe Methode von Mallard[1]) und dann von Mallard und Le Chatelier[2]) auf verschiedene Gasgemische angewandt.

Die eben angeführte Grundannahme scheint mir aber nicht ganz richtig und jedenfalls nicht streng zu sein. Es können nämlich bei der Ausströmung des Gases aus einer engen Oeffnung in einer dünnen Wand die Ausströmungsgeschwindigkeiten in verschiedenen Theilen der Oeffnung sehr verschieden sein. Die Flamme schlägt ins Gefäss zurück, sobald die kleinste von diesen verschiedenen Geschwindigkeiten den Werth der Entzündungsgeschwindigkeit überschreitet, während man durch Messung des ausgeströmten Volumens blos den Mittelwerth der Ausströmungsgeschwindigkeiten erhält. Letzterer dürfte also in der Regel bedeutend grösser als die gesuchte Entzündungsgeschwindigkeit sein.

Ausserdem aber bietet die Bunsen'sche Methode noch andere, nicht unwesentliche Schwierigkeiten. Da die Ausströmungsgeschwindigkeit eine veränderliche ist, so kann sie nicht mit befriedigender Genauigkeit gemessen werden. Die unregelmässigen Wirbelbewegungen bei dem Ausströmen aus einer Wandöffnung und die schnelle Zunahme des Druckes von aussen nach innen bedingen eine gewisse Unstetigkeit in der Bewegung der Flamme, namentlich beschleunigen sie dieselbe meistens. Auch wenn es möglich wäre, den Gasstrom vollkommen constant zu erhalten, wäre doch der Gleichgewichtszustand der Flamme in der Nähe der Oeffnung blos ein labiler. In der Ebene der Oeffnung selbst ist ein Gleichgewichtszustand der Flamme überhaupt unmöglich, da dieselbe hier stets schon mit einer Beschleunigung ankommt, und von hier ab nach innen die Ausströmungsgeschwindig-

---

1) Mallard, Ann. des Mines (7) 7. p. 355. 1875.

2) Mallard u. Le Chatelier, l. c. p. 302.

keit abnimmt, aber der Druck und somit die Entzündungsgeschwindigkeit zunehmen.

Diese Bemerkungen sind nicht durch theoretische Betrachtungen, sondern durch aufmerksame Beobachtung der Flamme bei Wiederholung der Bunsen'schen Versuche veranlasst.

Im Folgenden ist eine Beobachtungsmethode beschrieben, welche die oben aufgezählten Schwierigkeiten wenigstens zum Theil beseitigt und wirklich gestattet, die für das Gasgemisch charakteristische normale Entzündungsgeschwindigkeit zu messen.

Offenbar befindet sich jede ruhig brennende Bunsen'sche Flamme in einem dynamischen, sich beständig erneuernden Gleichgewicht. Der innere Flammenkegel, welcher nichts anderes als die oben definirte Verbrennungsfläche ist, übersteigt an Glanz und Leuchtkraft[1]) die übrigen Theile der Flamme, wenigstens in allen Fällen, wo das ausströmende Gas wirklich ein explosives Gemisch ist. Wie die Herren Mallard und Le Chatelier[2]) treffend bemerken, ist nämlich die Temperatur dieser Fläche, wenn man von den Aenderungen der specifischen Wärmen absieht, gleich der Summe der Entzündungstemperatur und der Verbrennungstemperatur des Gases und daher um mehrere Hundert Grad höher als die Temperatur der anderen Flammentheile. Vermöge dieser Eigenschaft der Verbrennungsfläche kann dieselbe verhältnissmässig leicht photographirt und ausgemessen werden.

Wenn aber diese Fläche vollkommen unbeweglich erscheint, so kann das nur dadurch bedingt sein, dass in jedem Punkte dieser Fläche die zu ihr normale Componente der Ausströmungsgeschwindigkeit gleich und entgegengesetzt ist der oben definirten normalen Entzündungsgeschwindigkeit. Denn, wäre an irgend einer Stelle die erste Geschwindigkeit grösser, so würde sich an dieser Stelle die Verbrennungsfläche im Sinne der Strömung verschieben: die Flammenoberfläche würde sich dehnen. Wäre umgekehrt die senkrechte Componente der Strömungsgeschwindigkeit kleiner, so würde sich die Entzündung gegen die Strömung hin ver-

1) Vgl. Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) **18.** p. 1. 1879.

2) Mallard u. Le Chatelier, l. c. p. 344.



breiten: der innere Flammenkegel würde sich zusammenziehen.

Um auf Grund dieser Betrachtungen die normale Entzündungsgeschwindigkeit zu berechnen, ist es am einfachsten, den von Hrn. Gouy[1]) empfohlenen Weg einzuschlagen.

Ist ds (Fig. 1) ein Element der Verbrennungsfläche, v die Strömungsgeschwindigkeit des unentzündeten Gases, α der Winkel, welchen dieselbe mit der Normale n zu ds bildet, so ist das in der Zeiteinheit in das Element ds hineinströmende Gasvolumen:

$$dV = v\,.\,ds\,.\cos\alpha = v_n\,ds,$$

wo v_n die normale Componente der Strömungsgeschwindigkeit bezeichnet. Da nun $v_n = u$, so strömt in der Zeiteinheit durch die ganze Flamme das Gasvolumen:

$$V = \int u\,ds = u\,.\,S, \tag{1}$$

wo S den Inhalt der ganzen Verbrennungsfläche bezeichnet. Die Annahme, dass die Entzündungsgeschwindigkeit u auf der ganzen Fläche constant ist, setzt voraus, dass von der abkühlenden Wirkung der Brennerwände abgesehen werden kann, und dass u von der Krümmung der Fläche unabhängig ist.

Es ist also $u = V/S$. Das Volumen V kann unmittelbar gemessen, der Flächeninhalt S unter Zuhülfenahme der Photographie leicht ausgerechnet werden.

Die im Folgenden mitgetheilten Messungen dieser Grössen besitzen bei weitem nicht die heutzutage überhaupt erreichbare Genauigkeit und sind vielmehr nur dazu bestimmt, die Vorzüge der Methode gegenüber einigen Behauptungen[2]) zu beweisen und eine annähernde Vorstellung von den hier in Betracht kommenden Zahlen zu geben.

Beschreibung der Apparate und der Beobachtungsmethode.

Fig. 2 stellt schematisch im Grundriss die Anordnung der Apparate dar. Zwei Glockengasometer H und O mit regulirbarem Druck enthielten die beiden Gase, durch deren Mischung das explosive Gemisch hergestellt werden sollte.

1) Gouy, l. c. p. 30.

2) Z. B. Mallard u. Le Chatelier, l. c. p. 300 u. 372.

Die Glocken der Gasometer sind möglichst cylindrisch gearbeitet und wurden sorgfältig ausgemessen und calibrirt. Beide sind am unteren Rande mit einem schweren Bleiring versehen. Die durch das Einsinken der Metallwände hervorgebrachte allmähliche Abnahme des Druckes der Glocken war wenigstens theilweise durch das Gewicht der Ketten, an denen die Gegengewichte hingen, compensirt, sodass die grössten Druckschwankungen in einem der Gasometer 2 bis 3 mm Wasser, im anderen 4 bis 5 mm Wasser betrugen. Der Druck wurde mittelst Kathetometers an den Wassermanometern A und A_1 abgelesen, welche mit dem Inneren der Gasometer verbunden waren. Jede der beiden Glocken trug eine feste Marke, deren Höhe ebenfalls mit dem Kathetometer abgelesen werden konnte.

Als Sperrflüssigkeit diente eine verdünnte Boraxlösung.

Die Leitungen von beiden Gasometern führten zu einem Doppelhahn B mit zwei getrennten parallelen Bohrungen, sodass beide Gasometer immer vollkommen gleichzeitig geöffnet und geschlossen werden konnten. Von da ab führten beide noch getrennte Leitungen zu einem gewöhnlichen Gasvertheilungshahn C, in welchem sich die beiden Gase mischten, und mittelst dessen das Mischungsverhältniss willkürlich regulirt werden konnte. Weiter wurde das nunmehr explosive Gemisch durch einen 2 m langen Gummischlauch zu dem Brenner D geführt.

Als Brenner benutzte ich anfangs möglichst rund ausgesuchte gezogene Messingröhren mit nach aussen schräg abgedrehtem oberen Rande. Diese Röhren waren, je nach dem Durchmesser, 15 bis 30 cm lang. Bald aber überzeugte ich mich, dass man eine viel ruhigere Flamme erhält, wenn die Röhren bedeutend länger genommen werden, denn dann ist der Parallelismus der Strömungslinien vollkommener, und die in den Hähnen und Biegungen der Leitung entstandenen Wirbelbewegungen haben Zeit, sich aufzulösen.

Daher wurden Brenner von verschiedenen Dimensionen aus möglichst regelmässigen Glasröhren angefertigt. Das obere Ende dieser Röhren wurde abgeschliffen und daran ein aus Messing gedrehter Ansatz von 3 bis 4 cm Länge gekittet. Dessen Form ist in Fig. 3 dargestellt. Der innere Durch-

messer dieses Ansatzes entspricht genau demjenigen der Glasröhre, und der obere Rand ist von aussen kegelförmig zu einer scharfen Kante abgedreht. Dadurch wird die Wirbelbildung beim Ausströmen auf die unbedingt nothwendige Wirbelfläche reducirt, und der untere Rand der Flamme hat eine regelmässige, möglichst scharfe Stützlinie. Die inneren Durchmesser dieser Brenner wurden mittelst eines Kathetometers mit Mikroskop in verschiedenen Richtungen ausgemessen, und dieselben erwiesen sich als genügend rund. Für die drei Brenner, mit welchen die meisten Messungen ausgeführt sind, ergaben sich folgende Mittelwerthe:

Brenner Nr.	Länge	Mittl. Durchmesser
5	72 cm	6,78 mm
7	150	10,86
9	43	3,93

Letzterer verhältnissmässig enge Brenner wurde nur für Wasserstoffgemische in der Gegend der maximalen Entzündungsgeschwindigkeit gebraucht, da mit den anderen und den mir zu Gebote stehenden Leitungen keine genug grosse Ausströmungsgeschwindigkeit erzielt werden konnte. Bei den Beobachtungen wurde die Flamme in einen geräumigen dunklen Verbrennungsschrank *E* (Fig. 2) gebracht, welcher mit gedecktem Schornstein und zwei gegenüberstehenden seitlichen Thüren versehen war. Durch ein in der Höhe der Flamme angebrachte Wandöffnung stand derselbe mit einem photographischen Apparat *F* in Verbindung. Beide wurden möglichst fest aufgestellt, damit das Grössenverhältniss zwischen der Flamme und ihrem photographischen Bilde ein constantes sei. Dennoch waren leider kleine Verschiebungen unvermeidlich, und daher wurde dieses Verhältniss mehrfach durch Photographiren eines Maassstabes von bekannter Grösse, der in den Brenner an die Stelle der Flamme eingesetzt wurde, direct ermittelt. Nur bei der Leuchtgasflamme wurden die oben angeführten Durchmesser der Brenner der Berechnung des Vergrösserungsverhältnisses zu Grunde gelegt.

Im Anfange der Untersuchung hatte ich versucht, den Inhalt der Verbrennungsfläche durch unmittelbare Abmessungen an der Flamme zu bestimmen und dazu ein Katheto-

meter und ein Fernrohr mit Theilkreis am Ocular angewandt. Später jedoch ging ich ausschliesslich zur photographischen Methode über, welche sich als viel zweckmässiger erwies.

Die Beobachtungen wurden nach folgendem Schema ausgeführt:

1. Die Gasometer wurden mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt, und die Glocken mit so viel Gewicht belastet, dass die erwünschte Ausströmungsgeschwindigkeit sicher erreicht werden konnte. Dieselbe musste die normale Entzündungsgeschwindigkeit des Gemisches weit überschreiten, damit eine vollkommen ruhige Flamme entstehe.

2. Nachdem sich Temperatur- und Diffusionsgleichgewicht zwischen den Gasen und dem Sperrwasser hergestellt hatten (was an längerer Unbeweglichkeit der Glocken zu erkennen war), wurden die Hähne B, C und C_1 geöffnet, der Gasstrom angezündet und vermittelst der Vertheilungshähne C und C_1 das Mischungsverhältniss und die Ausströmungsgeschwindigkeit so regulirt, dass die Flamme gerade die erwünschte Grösse, Form und Farbe erhalte.

3. Dann wurde blos der Doppelhahn B geschlossen, (während C und C_1 unberührt blieben), und an jedem Gasometer die Lage der Glocken und der Druck mit dem Kathetometer abgelesen.

4. Sodann wurde nach dem Secundenschlag eines Chronometers der Doppelhahn wieder geöffnet, die Gase entzündet, eine oder drei aufeinander folgende Aufnahmen gemacht, und nach Verlauf einer bekannten Zeit der Doppelhahn wieder geschlossen.

5. Endlich wurde die neue Lage der Glocken und der Druck in den Gasometern abermals abgelesen.

Aus den so gewonnenen Zahlen, der Temperatur des Beobachtungsraumes und dem Barometerstand wurden die während der Zeiteinheit ausgeflossenen Volumina beider Gase berechnet und danach das Mischungsverhältniss und das Gesammtvolumen bestimmt.

Wenn nämlich die mit dem Kathetometer gemessene Senkung der Gasometerglocke $= l$ war, der innere Querschnitt derselben $\pi R^2 = Q$, die Dicke der Metallwände der Glocke $= d$, der innere Querschnitt des unteren, mit Sperr-

wasser gefüllten Gefässes $= P$ und q die freie Wasserfläche unter der Glocke, so war die Verminderung des inneren Gasvolumens:

$$V = l \cdot \left(Q + \frac{2\pi R d q}{P - 2\pi R d} \right) = l \cdot Q', \tag{2}$$

wo Q' als der auf die Erhöhung des Wasserniveaus corrigirte innere Querschnitt des Glockencylinders bezeichnet werden kann. Da die Druckschwankungen während einer Beobachtung im Vergleich zum Gesammtdruck sehr klein waren, wurden dieselben vernachlässigt, und V wurde als das ursprüngliche Volumen des entwichenen Gases angesehen.

Auf dem Wege bis zur Mündung des Brenners dehnte sich diese Gasmasse bis auf den Atmosphärendruck aus, da aber diese Ausdehnung nur allmählich geschah, und die Leitungen ziemlich lang waren, so kann sie nicht als adiabatisch angesehen werden. Wahrscheinlich war der wirkliche Process ein mittlerer zwischen einem adiabatischen und einem isothermischen. Da aber trotz aller Vorsichtsmaassregeln eine gelinde Erwärmung der Brennerspitze nicht zu vermeiden war, so ist kaum anzunehmen, dass die Gase vor der Entzündung eine niedrigere Temperatur als in den Gasometern hatten. Ausserdem ist zu bemerken, dass der Ueberdruck in den Gasometern blos zwischen den Grenzen von 5 bis 20 cm Wasser variirte und somit selbst der Gesammtunterschied zwischen den durch thermische und adiabatische Ausdehnung gelieferten Volumen immer weniger als 1,5 Proc. des ganzen Gasvolumens betrug und meistens kleiner als andere mögliche Beobachtungsfehler war. Daher wurde die Ausdehnung immer als eine isothermische berechnet.

Wenn b die auf 0° reducirte Barometerhöhe, p_1 und p_2 die in Quecksilber von 0° umgerechneten vollen Drucke in den beiden Gasometern bedeuten, und v_1 und v_2 die nach (2) berechneten Anfangsvolumina sind, so strömt während der ganzen Versuchsdauer in die Flamme das Volumen:

$$v = \frac{v_1 p_1 + v_2 p_2}{b}$$

ein. Ist der Inhalt der inneren Flammenfläche $= s$, die Zeit zwischen Oeffnung und Schliessung des Doppelhahns $= t$,

so berechnet sich die gesuchte normale Entzündungsgeschwindigkeit u einfach nach:

$$u = \frac{v}{st} = \frac{v_1 p_1 + v_2 p_2}{b \cdot s \cdot t}. \tag{3}$$

Die Bestimmung der Fläche s wurde in folgender Weise ausgeführt: nachdem eine grössere Anzahl negativer Flammenbilder angefertigt war, wurden dieselben in bekanntem Verhältniss (ungefähr aufs Zehnfache linear) vergrössert auf Millimeterpapier projicirt und der Umriss der inneren Flammenflächen sorgfältig nachgezeichnet. Nach diesen vergrösserten Projectionen wurden die Verbrennungsflächen als Rotationsflächen mittelst der Simpson'schen Regel berechnet. In der genauen Bestimmung dieser Fläche liegt die Hauptschwierigkeit unserer Untersuchungsmethode, und die grössten Abweichungen vom Mittel in meinen Resultaten rühren wahrscheinlich von Fehlern her, welche gerade hierin begangen sind. Jedoch gelang es mir, genügend scharfe Bilder zu erhalten, um bei verschiedenen Schätzungen derselben Fläche die Abweichung unter 1 bis 2 Proc. zu reduciren.

Das Mischungsverhältniss wurde durch den Procentgehalt an brennbarem Gas im Volumen des Gemisches ausgedrückt, also:

$$n = \frac{100 p_1 v_1}{p_1 v_1 + p_2 v_2}. \tag{4}$$

Jedes photographische Flammenbild mit den dazu gehörenden Messungen lieferte uns zwei einander entsprechende Werthe von u und n; ersteres wurde als Function des letzteren angesehen.

Resultate.

Es sind sechs verschiedene Gemische untersucht worden und dabei über hundert und zwanzig photographische Flammenbilder aufgenommen. Mehr oder weniger vollständige Beobachtungsreihen liegen für folgende drei Gemische vor: Leuchtgas mit Luft, Wasserstoff mit Luft und Kohlenoxyd mit Sauerstoff. Einzelne Beobachtungen sind für Kohlenoxyd mit Luft, Methan mit Luft und Wasserstoff mit Sauerstoff ausgeführt, sie genügen aber nicht, um auch für diese letzteren Gemische die vollständige Verbrennungscurve festzustellen.

Leuchtgas mit Luft. — Der Gasometer wurde immer direct aus der Leitung gefüllt. Das Gas hatte folgende mittlere Zusammensetzung[1]:)

Wasserstoff	51,08
Methan	29,26
Kohlenoxyd	10,20
Schwere Kohlenwasserstoffe . .	4,26
Kohlensäure	2,92
Sauerstoff	0,26
Stickstoff	2,02

Im Gehalt an Wasserstoff und den übrigen Hauptbestandtheilen kamen Schwankungen von mehreren Procenten vor, im ganzen aber erwies sich die Zusammensetzung als ziemlich constant.

Bei diesen sowohl, als bei allen weiter unten beschriebenen Veruchen waren beide Gase mit Wasserdampf nahezu gesättigt.

Die Resultate zweier verschiedenen, durch einen Zeitraum von mehreren Monaten getrennten Beobachtungsreihen sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Beobachtungsnummer; wenn mehrere Aufnahmen nebeneinander auf derselben Platte gemacht sind, wurden sie durch die Buchstaben a, b, c unterschieden. Die zweite Spalte zeigt den zur Beobachtung verwendeten Brenner, die dritte den nach Gl. (4) berechneten Procentgehalt des Gemisches an Leuchtgas und die vierte die nach Gl. (3) ermittelte normale Entzündungsgeschwindigkeit des Gemisches.

Tabelle I. Leuchtgas mit Luft.

Beobachtung	Brenner Nr.	Mischungsverhältn. n %	Normale Entzündungsgeschw. $u = \frac{V}{St} \frac{cm}{sec}$	Beobachtung	Brenner Nr.	Mischungsverhältn. n %	Normale Entzündungsgeschw. $u = \frac{V}{St} \frac{cm}{sec}$
54_b	7	11,62	36,62	10_c	5	13,64	56,50
53_a	7	12,37	36,67	14_c	7	13,77	53,66
53_b	7	12,50	39,18	10_b	5	13,81	59,40
51_a	7	12,60	47,21	11_c	7	14,12	62,92

1) Die Zahlen, aus denen diese Mittelwerthe berechnet worden sind, verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Robert v. Helmholtz der sie seinerseits aus der Verwaltung der städtischen Gasanstalten in Berlin erhalten hat.

Beobachtung	Brenner Nr.	Mischungsverhältn. $n\,\%$	Normale Entzündungsgeschw. $u = \frac{V}{St}\,\frac{cm}{sec}$	Beobachtung	Brenner Nr.	Mischungsverhältn. $n\,\%$	Normale Entzündungsgeschw. $u = \frac{V}{St}\,\frac{cm}{sec}$
7_a	5	14,71	62,50	6_c	5	21,10	50,13
52_c	7	16,78	65,38	11_a	7	21,41	50,53
54_a	7	17,26	66,16	50_{ab}	7	21,54	47,86
54_c	7	17,27	69,83	13_b	7	22,11	38,12
53_c	7	17,52	67,76	14_a	7	22,22	32,28
14_b	7	17,79	69,43	7_c	5	23,58	32,57
11_b	7	17,95	74,54	6_b	5	23,70	28,29
10_a	5	18,35	69,50	13_a	7	24,03	20,63
7_b	5	18,67	66,91	8_a	5	24,29	20,89
9_c	5	19,68	64,15	1	4	24,65	21,10
13_c	7	19,82	64,20	12_b	7	24,83	16,22
52_a	7	19,97	61,27	12_a	7	26,59	8,58
5	5	20,04	61,66	9_a	5	26,89	14,49
2_b	4	20,28	67,12(?)	6_a	5	29,24	10,61
9_b	5	20,84	60,36				

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, dass mit verschiedenen Brennern gemachte Beobachtungen sich gut aneinander reihen lassen, dass also die gebrauchten Brenner weit genug waren, um den abkühlenden Einfluss des scharfen Brennerrandes vernachlässigen zu können. In den Grenzen der zufälligen Beobachtungsfehler hat sich dieselbe Thatsache auch für die anderen untersuchten Gemische herausgestellt.

Wenn man die Temperatur- und Barometerschwankungen, die zahlreichen Beobachtungsfehler und die etwas veränderliche Zusammensetzung des Leuchtgases in Betracht zieht, so scheinen diese Resultate die Gesetzmässigkeit in der Veränderung von u mit n entschieden festzustellen. Die normale Entzündungsgeschwindigkeit erscheint als eindeutige Function des Mischungsverhältnisses. Die Vermuthung von Gouy[1]), dass bei constanter Zusammensetzung der Inhalt des inneren Flammenkegels der Ausströmungsgeschwindigkeit proportional sei, findet somit ihre volle Bestätigung. Das Verhältniss dieser beiden Grössen ist eben die für das Gemisch charakteristische normale Entzündungsgeschwindigkeit.

In Fig. 4A sind die Werthe von n als Abscissen, diejenigen von u als Ordinaten aufgetragen und danach eine continuirliche Curve gezogen, welche die wahrscheinlichsten

1) Gouy, l. c. p. 31.

Werthe der Entzündungsgeschwindigkeit zusammenfasst. Diese wahrscheinlichsten Werthe sind für ganze Procente in folgender Tabelle gegeben.

Tabelle II. Leuchtgas mit Luft.

n %	$u \frac{cm}{sec}$	n %	$u \frac{cm}{sec}$
11	28	19	68
12	38	20	62
13	48	21	53
14	57	22	43
15	64	23	33
16	68	24	24
17	70	25	16
18	71	26	11

Die Curve besteht nicht aus zwei sich schneidenden Geraden wie die Herren Mallard und Le Chatelier[1]) es annehmen, sondern hat eine ganz ausgesprochene Krümmung. Die Geschwindigkeit steigt zwischen 11 und 15 Proc. Leuchtgasgehalt rasch an, verändert sich nur wenig zwischen 16 und 19 Proc., erreicht ihr Maximum bei 18 Proc. und fällt dann wieder ziemlich rasch ab. Ein in äquivalenten Verhältnissen hergestelltes Gemisch würde etwa 17,2 Proc. Leuchtgas enthalten. Das Maximum ist also nur sehr wenig, aber in demselben Sinne, wie Mallard und Le Chatelier es angeben, verschoben. Die Werthe der Geschwindigkeiten sind alle etwa im Verhältniss 5:3 kleiner als die von den genannten Beobachtern gefundenen. Nach dem oben bei der Besprechung der von ihnen angwandten Methoden Gesagten, war eine derartige Abweichung zu erwarten. Dagegen stimmen die von mir erhaltenen Werthe sehr gut mit denjenigen, welche Hr. A. Witz aus seinen Beobachtungen an Gasmotoren abgeleitet hat.[2]) Das wäre wohl dadurch zu erklären, dass bei seinen Versuchen die Kolbengeschwindigkeit so gewählt wurde, dass die Ausdehnung der brennenden Gase unter constantem Druck vor sich ging, und daher die Bedingungen denjenigen analog waren, in welchen sich eine frei brennende Bunsen'sche Flamme befindet.

---

1) Mallard u. Le Chatelier, l. c. p. 323 u. 325.

2) A. Witz, Journ. de phys. (3) 4. p. 311. 1885.

Bevor ich die Resultate der Untersuchung anderer explosiver Gemische mittheile, möchte ich einige Bemerkungen über das allgemeine Verhalten der Bunsen'schen Flamme einschalten, da ich die dabei auftretenden Erscheinungen nirgends genau besprochen finde. Diese Bemerkungen beziehen sich sowohl auf die mit Leuchtgas, wie auch auf alle mit anderen Gasen gespeiste Flammen.

Die in den Laboratorien gewöhnlich gebrauchte nichtleuchtende Flamme des Bunsen'schen Brenners enthält einen grossen Ueberschuss (etwa 30 Proc.) Leuchtgas, welches zum Theil nur auf Kosten der äusseren Luft verbrennt. Dabei ist der innere Flammenkegel kaum zu erkennen und seine Fläche sehr schwer zu bestimmen. Je mehr man aber die hinzuströmende Luftmenge vergrössert, desto schärfer tritt die Verbrennungsfläche hervor und namentlich schon viel früher, als man die maximale Entzündungsgeschwindigkeit erreicht. Trotz der Vergrösserung der gesammten Ausströmungsgeschwindigkeit zieht sich die Verbrennungsfläche zusammen, der innere Kegel wird immer niedriger und leuchtender, bis seine Höhe ein Minimum erreicht hat. Etwas nach diesem Augenblick verändert die Flamme plötzlich ihre Farbe, welche aus dem Grünlichen ins Violette umschlägt, und verliert zugleich ihre reducirenden Eigenschaften, indem sie wegen des Ueberschusses an Sauerstoff oxydirend wird.

Wenn man den Zufluss von Luft weiter vergrössert, so dehnt sich der innere Kegel wegen Verminderung der Entzündungsgeschwindigkeit wieder aus, seine Höhe nimmt erst langsam, dann schnell zu, indem gleichzeitig das ganze Volumen der sichtbaren Flamme sich vermindert und schliesslich fast auf die Verbrennungsfläche allein reducirt.

Diese verschiedenen Phasen der Bunsen'schen Flamme können an den beigelegten photographischen Bildern, Fig. 5 *a* bis *i*, verfolgt werden. Dieselben entsprechen verschiedenen Luftmengen, aber annähernd gleichem Gasverbrauch.

Da die absolute Höhe des inneren Flammenkegels nicht nur von der Entzündungsgeschwindigkeit u, sondern auch von der Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase abhängt, so fällt im allgemeinen das Minimum der Flammenhöhe mit dem Maximum von u nicht zusammen. Nur in dem Falle, wenn

wir die Aenderung des Mischungsverhältnisses n so bewerkstelligen, dass die Ausströmungsgeschwindigkeit w der Gase aus dem Brenner constant bleibt, entspricht der grösste Werth von u der kleinsten Flammenhöhe.

Sonst, wenn $w = F(n)$ die Gleichung ist, welche die Art und Weise bestimmt, wie wir die Aenderung des Mischungsverhältnisses vornehmen, und $u = f(n)$ die in Fig. 4 gegebene Curve darstellt, können wir das Minimum der Flammenhöhe durch Rechnung finden. Es sei q der Querschnitt des Brenners; dann haben wir nach Gl. (1) $s = q . w / u$. Der Inhalt der Verbrennungsfläche erreicht ein Minimum, wenn $(dw/dn)/(du/dn) = w/u$. Diese Bedingung drückt aus, dass die dem gesuchten n entsprechenden Tangenten zu den beiden Curven $u = f(n)$ und $w = F(n)$ sich in der n-Axe schneiden müssen.

Wenn wir z. B. das in der Zeiteinheit ausströmende Leuchtgasvolumen constant erhalten und blos die Luftmenge verändern, so ist die Curve $w = F(n)$ eine gleichseitige Hyperbel $n . w =$ const.; lassen wir umgekehrt die Luftmenge constant, so ist es die Hyperbel $(n - 1) . w =$ const. In beiden Fällen wird also das Minimum des inneren Flammenkegels verschiedenen Werthen von n entsprechen und an verschiedenen Seiten der maximalen Entzündungsgeschwindigkeit liegen. Diese Betrachtungen würden sich leicht an unseren Photographien prüfen lassen, da jedoch die Form der Function $F(n)$ vollkommen willkürlich ist, so erscheint die weitere Verfolgung der Frage überflüssig.

Wasserstoff mit Luft. — Mit diesem Gemische wurden 27 Aufnahmen gemacht und die Resultate nach derselben Methode wie für Leuchtgas berechnet. Der Wasserstoff wurde aus Zink und reiner Schwefelsäure dargestellt und nur in Wasser gewaschen. Die Flamme war stets etwas gefärbt, und in der Nähe des Maximums der Entzündungsgeschwindigkeit war der innere Kegel sogar stark leuchtend. Dennoch musste auch bei Gebrauch der empfindlichsten Platten die Expositionszeit über eine Minute und zuweilen bis zu zwei Minuten ausgedehnt werden. Um dieselbe vermindern zu können, wurden bei einigen Versuchen dem Wasserstoff Spuren von Schwefelkohlenstoffdampf beigemischt,

was, wie sich erwies, keinen merklichen Einfluss auf die Entzündungsgeschwindigkeit hat. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt und in Fig. 4, *B* graphisch dargestellt.

Tabelle III. Wasserstoff mit Luft.

Versuch Nr.	Brenner Nr.	Mischungsverhältn. n % H_2	Norm. Entzündungsgeschw. $u \frac{cm}{sec}$	Versuch Nr.	Brenner Nr.	Mischungsverhältn. n % H_2	Norm. Entzündungsgeschw. $u \frac{cm}{sec}$
23a	5	15,34	41,5	56c	9	41,26	277,1
23b	5	17,34	47,9	28b	9	43,42	274,6
27a	9	22,41	109,2	25b	9	44,01	263,8
27b	9	24,08	141,4	25a	9	52,03	244,7
26c	9	24,27	99,0	17a	5	53,86	226,9
56a,b	9	24,70	110,5	22c	5	57,68	208,0
28a	9	25,49	145,5	18b	5	58,51	180,1
23c	5	26,85	194,7	17b	5	58,80	200,2
26b	9	27,05	183,8	24b	9	65,64	90,0
25c	9	28,19	203,7	16a	5	65,68	100,1
27c	9	31,70	260,5	18a	5	67,68	84,4
26a	9	34,29	253,2	22b	5	68,46	78,2
24c	9	36,89	280,8	22a	5	74,60	64,3

Wir sehen, dass die Form der Curve derjenigen des Leuchtgases sehr ähnlich ist, nur die Dimensionen sind ganz andere. Das Maximum der normalen Entzündungsgeschwindigkeit entspricht wieder nicht demjenigen Gemisch, in welchem H_2 und O_2 in äquivalenten Mengen enthalten sind, sondern ist diesmal noch stärker verschoben, nämlich von $n = 29{,}5$ Proc. bis auf ungefähr $n = 40$ Proc. In Bezug auf die Lage des Maximums stimmen meine Resultate vollkommen mit denjenigen von Mallard und Le Chatelier. Die absoluten Werthe der Geschwindigkeiten sind aber wieder viel kleiner als die ihrigen. Die Curve besteht ebenfalls nicht aus zwei Geraden, sondern ist sehr gekrümmt, hat zwei Wendepunkte und steigt rascher, als sie nachher fällt. Diese letztgenannte Eigenschaft scheint für alle mit Luft hergestellte explosive Gemische charakteristisch zu sein. Für Gemische mit Sauerstoff ist es anders, wie wir sogleich sehen werden.

Folgende Tabelle enthält die wahrscheinlichsten, nach der Curve interpolirten Werthe der normalen Entzündungsgeschwindigkeit für je 5 Proc. Wasserstoffgehalt.

Tabelle IV. Wasserstoff mit Luft.

n % Wasserstoff	$u \frac{cm}{sec}$	n % Wasserstoff	$u \frac{cm}{sec}$
15	40	45	270
20	65	50	250
25	140	55	222
30	235	60	172
35	270	65	105
40	277	70	74

Das allgemeine Verhalten der Flamme ist dem für Leuchtgas beschriebenen vollkommen analog, nur ist die Verbrennungsfläche viel zugespitzter und hat fast genau die Form eines Kegels. Die Photographien Fig. 6, *a* bis *h* stellen die verschiedenen Phasen dieser Flamme dar. Die in der Flamme *h* sichtbare helle Doppelschicht, welche den inneren Kegel umgibt, rührt von der Beimischung kleiner Mengen Schwefelkohlenstoff her.

Kohlenoxyd mit Sauerstoff. — Das CO wurde aus reiner Oxalsäure und reiner Schwefelsäure dargestellt, indem die zugleich entweichende Kohlensäure in einer Reihe von Waschflaschen mit concentrirter Kalilauge vollständig absorbirt wurde. Die letzte Flasche enthielt Kalkwasser, welches während der ganzen Entwickelung klar bleiben musste.

Die schöne intensiv blaue Flamme ist besonders zu photographischen Aufnahmen geeignet, da sie sehr ruhig brennt und nur eine ganz kurze Expositionszeit erfordert.

Tab. V enthält die unmittelbaren und Tab. VI die interpolirten Beobachtungsresultate. Dieselben sind auch in Fig. 4, *C* graphisch zusammengestellt.

Tabelle V. Kohlenoxyd mit Sauerstoff.

Versuch Nr.	Brenner Nr.	Mischungsverhältn. n % CO	Norm. Entzündungsgeschw. $u \frac{cm}{sec}$	Versuch Nr.	Brenner Nr.	Mischungsverhältn. n % CO	Norm. Entzündungsgeschw. $u \frac{cm}{sec}$
38	7	27,35	31,81	44b	5	52,06	78,03
37	7	28,11	31,98	44c	5	58,63	82,30
40a	7	29,70	36,97	42c	5	66,26	83,78
39	7	29,76	36,11	45a	5	70,52	87,59
40b	7	34,50	53,68	45b	5	75,38	89,82
41	5	38,03	55,08	45c	5	81,47	86,90
42a	5	44,33	62,73	43c	5	83,42	69,53
44a	5	48,62	69,46	43a, b	5	94,00	25,06
42b	5	50,59	79,32	40c	7	96,13	16,83

2*

Tabelle VI. Kohlenoxyd mit Sauerstoff.

n % CO	$u \frac{cm}{sec}$	n % CO	$u \frac{cm}{sec}$
25	30	65	88
30	40	70	91
35	49	75	91
40	58	80	85
45	66	85	70
50	73	90	45
55	80	95	20
60	84		

Wir sehen, dass die Curve im ganzen viel flacher ist, als bei den zwei vorher untersuchten Gemischen. Die normale Entzündungsgeschwindigkeit steigt nur sehr langsam mit dem Kohlenoxydgehalt, verändert sich nur wenig zwischen 60 und 80 Proc. und fällt sodann rasch ab. Während das in äquivalentem Verhältniss hergestellte Gemisch 66,6 Proc. CO enthält, befindet sich das Maximum der Entzündungsgeschwindigkeit erst zwischen 75 und 80 Proc., ist also in derselben Richtung verschoben, wie bei den zwei anderen explosiven Gemischen.

Kohlenoxyd mit Luft. — Mit diesem Gemisch wurden nur wenige Versuche angestellt, welche wegen ihrer zu kleinen Zahl nicht gestatten, die Verbrennungscurve mit Sicherheit festzustellen. Der Vollständigkeit halber theile ich auch diese Resultate mit:

Tabelle VII. Kohlenoxyd mit Luft.

Versuch Nr.	Brenner Nr.	n % CO	Normale Entzündungsgeschw. $u \frac{cm}{sec}$
34_a	5	38,67	35,0
36_c	7	40,46	44,9
33_a	5	42,69	36,9
33_b	5	43,62	36,3
$35_{(a, b, c)}$	5	54,91	38,4
36_b	7	64,07	26,8
36_a	7	87,37	8,8

Die dritte und vierte Beobachtung ist wahrscheinlich zu klein, die fünfte etwas zu gross ausgefallen. Das Maximum der Entzündungsgeschwindigkeit dürfte sich, ähnlich wie beim Wasserstoff-Luftgemisch, in der Nähe von 40 Proc. befinden und etwa 45 cm/sec betragen.

Es wurden noch einige Versuche gemacht, bei denen nicht alle aus der Oxalsäure entweichende Kohlensäure absorbirt wurde, sondern dem CO noch etwa 25 bis 30 Proc. CO_2 beigemischt waren. Bei diesen Versuchen ergaben sich etwas kleinere Werthe für u. Die normale Entzündungsgeschwindigkeit wird also durch Beimischung von Kohlensäure herabgedrückt, wie die Herren Mallard und Le Chatelier es bereits constatirt haben.[1])

Methan mit Luft. — Mit diesem Gemisch wurden neun Versuche gemacht. Dieselben ergaben Entzündungsgeschwindigkeiten, welche zwischen 5 und 50 cm/sec liegen, bieten aber leider keine genügende Uebereinstimmung untereinander und sind nicht zum Aufstellen einer continuirlichen Curve geeignet, was wahrscheinlich durch starke Verunreinigungen im Gas, welches nicht analysirt wurde, zu erklären ist.

Wasserstoff mit Sauerstoff. — Von allen untersuchten Gemischen hat dieses die grösste normale Entzündungsgeschwindigkeit. Es wurden damit blos sechs Versuche angestellt, um die Frage zu entscheiden, ob die von mir angewandte Methode auch hier möglich und brauchbar sei. Ich hielt es nicht für zweckmässig, zu noch schmäleren Brennern als Nr. 9 zu greifen, denn dadurch würde der abkühlende Einfluss des Brennerrandes vergrössert, und die photographischen Flammenbilder würden zu klein ausfallen. Dem entsprechend hätte ich grössere Gasmassen, weitere Leitungen und Hähne anwenden müssen. Dieselben standen mir aber leider bis jetzt nicht zur Verfügung. Daher beschränkte ich mich auf folgende Versuche.

Tabelle VIII. Wasserstoff mit Sauerstoff.

Versuch Nr.	Brenner Nr.	n % H_2	Normale Entzündungsgeschw. u $\frac{cm}{sec}$
58b	9	19,43	121
57c	9	21,83	161
57b	9	83,81	582
58a	9	86,87	447
57a	9	88,53	360
59	9	91,90	151

1) Mallard u. Le Chatelier, l. c. p. 325.

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, habe ich nur an beiden Enden der Verbrennungscurve experimentirt und das Maximum der Entzündungsgeschwindigkeit bei weitem nicht erreicht. Dennoch zeigen diese Versuche entschieden, dass mit zweckmässig eingerichteten Apparaten auch für das Wasserstoff-Sauerstoffknallgas die Verbrennungscurve vollständig und genau festgestellt werden kann. Wenn Entzündungsgeschwindigkeiten von 5,8 m noch genau messbar sind, so sind es auch gewiss solche von 10 bis 12 m, und diesen Werth überschreitet auch die grösste normale Entzündungsgeschwindigkeit dieses Knallgases höchst wahrscheinlich nicht.

Wenn man aus den eben angeführten Beobachtungen und der bekannten Verbrennungscurve für das Kohlenoxyd-Sauerstoffgemisch einen Analogieschluss ziehen dürfte, so würde sich die Lage dieser maximalen Entzündungsgeschwindigkeit zwischen 70 und 75 Proc. Wasserstoffgehalt ergeben. Dem in äquivalentem Verhältniss (66,6 Proc.) hergestellten Gemisch würde eine normale Entzündungsgeschwindigkeit von etwa 9 m pro Secunde entsprechen.

Wahrscheinliche Beziehung zwischen der normalen Entzündungsgeschwindigkeit und den anderen Eigenschaften explosiver Gasgemische.

In der mehrfach citirten Arbeit haben die Herren Mallard und Le Chatelier[1]) versucht, aus einer Reihe sehr annehmbarer Betrachtungen die Vertheilung der Temperatur in der Nähe einer ebenen Verbrennungsfläche zu veranschaulichen und daraus eine analytische Beziehung zwischen der Entzündungsgeschwindigkeit und den übrigen den Zustand des Gases charakterisirenden Grössen abzuleiten. Die von ihnen aufgestellte Gleichung ist:

$$u = \frac{L(T-t)}{C(t-\Theta)} F(T,t).$$

Hierin bedeutet L die Wärmeleitungsfähigkeit des noch unentzündeten Gemisches, C seine specifische Wärme bei constantem Druck, Θ die Anfangstemperatur des Gases, t die

1) Mallard u. Le Chatelier, l. c. p. 343.

Entzündungstemperatur und T die Verbrennungstemperatur. $F(T, t)$ ist eine noch unbekannte Function der beiden letztgenannten Temperaturen, die möglicherweise auch eine Constante sein könnte.

Wenn man für die drei in äquivalentem Verhältniss hergestellten Gemische: Wasserstoff-Luft, Wasserstoff-Sauerstoff und Kohlenoxyd-Sauerstoff die von Mallard und Le Chatelier angegebenen Werthe von T und t annimmt, C auf die Volumeneinheit bezieht und für L die nach den Winkelmann'schen Beobachtungen berechneten Zahlen einsetzt, so erhält man in der That eine annähernde Proportionalität zwischen dem Ausdruck $L(T-t)/C(t-\Theta)$ und den oben gefundenen Werthen der normalen Entzündungsgeschwindigkeit der drei genannten Gemische. Wegen der Unsicherheit der Werthe von T, C und L kann jedoch die Vermuthung von der Constanz der $F(T, t)$ noch nicht als erwiesen betrachtet werden. Sollte sie sich auch weiter bestätigen, so könnte obige Gleichung zur Berechnung der Flammentemperatur T als Function des Mischungsverhältnisses n benutzt werden, sobald die normale Entzündungsgeschwindigkeit und die übrigen Grössen der Gleichung bekannt wären.

Die in vorliegender Arbeit mitgetheilten Beobachtungen würden also zu folgenden Schlüssen führen:

1. Die hier angewandte und von Gouy schon früher empfohlene Methode zur Bestimmung der normalen Entzündungsgeschwindigkeiten explosiver Gasgemische ist die zweckmässigste von allen bis jetzt vorgeschlagenen.

2. Die normalen Entzündungsgeschwindigkeiten bei Atmosphärendruck und vollkommen freier Ausdehnung der Verbrennungsproducte sind bedeutend kleiner als die von Bunsen, Mallard und Le Chatelier gefundenen.

3. Die Maxima der Entzündungsgeschwindigkeiten entsprechen nicht genau den in äquivalenten Verhältnissen hergestellten Mischungen, sondern fordern stets einen mehr oder weniger grossen Ueberschuss an brennbarem Gas.

4. Die Verbrennungscurven, welche die normale Entzündungsgeschwindigkeit als Function des Mischungsverhältnisses darstellen, bestehen nicht, wie Mallard und Le Chatelier es angeben, aus zwei sich schneidenden Geraden,

sondern zeigen eine ausgesprochene und überall endliche Krümmung.

Schliesslich sei es mir gestattet, den Herren Geheimrath Prof. v. Helmholtz und Prof. Kundt meine tiefste Dankbarkeit für die mir bei dieser Arbeit durch Rath und That gewährte Unterstützung auszusprechen.

Berlin, Physik. Institut, im December 1888.

II. *Ueber Absorption von Kohlensäure in Gemischen von Alkohol und Wasser; von Otto Müller.*

(Hierzu Taf. II Fig. 7—11.)

(Auszug aus der Inauguraldissertation.)

Trotz des überaus grossen Reichthums an Versuchen zum Studium der Absorptionserscheinungen fehlen noch fast vollständig Untersuchungen über die Absorption von Flüssigkeitsgemischen. Die einzige über diesen Gegenstand existirende Arbeit stammt von Hrn. Setschenow[1]) und behandelt die Absorption der Gemische von Schwefelsäure mit Wasser für Kohlensäure. Ausserdem ist nur noch bekannt, dass bei Mischungen von Wasser und Alkohol eine Gasentwickelung stattfindet, und dass diese dem Umstande zuzuschreiben ist, dass Gemische von Wasser und Alkohol weniger Gas absorbiren, als Alkohol allein.[2]) Ich habe daher auf Anregung des Hrn. G. Wiedemann unternommen, das Absorptionsvermögen des verdünnten Alkohols für Kohlensäure näher zu untersuchen.

Von den zahlreichen zum Studium der Absorptionserscheinungen verwendeten Methoden kamen hier nur zwei in Betracht, die Bunsen'sche[3]) und die bereits von Mackenzie benutzte Wiedemann'sche[4]), da die anderen Methoden,

---

1) Setschenow, Bull. de l'Acad. Imp. des Sc. de St. Pétersbourg. 22. p. 102. 1876.

2) Wer diese Erscheinung zuerst beobachtet hat, habe ich nicht ermitteln können, doch scheint sie schon lange bekannt zu sein.

3) Bunsen, Gasom. Methoden. p. 136. 1857.

4) J. J. Mackenzie, Wied. Ann. 1. p. 438. 1877.



unter denen besonders die von Wroblewski[1]) zu nennen sind, andere Zwecke haben und also für diese Untersuchung unbrauchbar sind.[2]) Die Bunsen'sche Methode ist zu bekannt, als dass sie hier nochmals beschrieben zu werden brauchte. Sie war lange Zeit die einzige Methode, welche zur Untersuchung der Absorptionserscheinungen verwendet wurde, und kann in dieser Hinsicht als classisch bezeichnet werden. Trotzdem besitzt sie eine Anzahl nicht zu unterschätzender Mängel, welche schon von Mackenzie[3]) und Wroblewski[4]) hervorgehoben wurden, hier aber nochmals zusammengestellt werden mögen.

Der Hauptnachtheil der Methode ist der, dass das Quecksilber mit dem Wasser des Bades geschüttelt wird und also nass in die Absorptionsröhre kommt. Sodann kann man nur bei Drucken arbeiten, die kleiner sind als eine Atmosphäre, da sonst das die Absorptionsröhre umgebende Quecksilber höher stehen müsste, als das in dieselbe eingetretene, und man infolge dessen nicht im Stande sein würde, das Volumen des Gases nach der Absorption abzulesen. Endlich muss die Ablesung der Volumina durch ein Kathetometer bei dem grossen Querschnitt der Absorptionsröhre (nicht unter 2 ccm Durchmesser) ungenau werden. Auch setzt dieser grosse Querschnitt eine sehr sorgfältige Calibrirung voraus. Einen grossen Vortheil hat die Methode, nämlich sie vermeidet jeden Hahn und gibt einen vorzüglichen luftdichten Abschluss.

Bei der Wiedemann'schen Methode werden diese Fehler vermieden, indem man zunächst zwei constante Volumina für Flüssigkeit und Gas verwendet und diese Volumina, sowie das des absorbirten Gases durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt. Ferner verwendet man zur Regulirung des Druckes ein Manometer, sodass man bei sehr verschiedenen Drucken arbeiten kann. Will man Drucke verwenden, die

1) Wroblewski, Wied. Ann. 8. p. 29. 1879; 17. p. 103. 1882; 18. p. 290. 1883.

2) Die neuerdings von den Herren St. Gniewosz und Al. Walfisz benutzte Methode ist eine Schnellmethode und kann als solche auf Genauigkeit keinen Anspruch machen (Zschr. f. phys. Chem. 1. p. 70 1887).

3) Mackenzie, l. c. p. 438 f.

4) Wroblewski, Wied. Ann. 18. p. 290. f. 1883.

eine Atmosphäre nicht erreichen, so hat man nur Sorge zu tragen, dass das Gas sich bereits zu Anfang des Versuchs auf dem gewünschten Druck befindet, was mit Hülfe des Manometers leicht bewerkstelligt werden kann.[1])

Das Princip der Methode ist dasselbe, wie bei Bunsen. Die Flüssigkeit absorbirt, während sie auf constanter Temperatur erhalten wird, und man bestimmt das absorbirte Volumen, indem man Quecksilber einlaufen lässt und den Druck des Gases misst.

Der von mir verwendete Apparat ist im grossen und ganzen der von Hrn. G. Wiedemann construirte und von Mackenzie bereits zu seiner oben angeführten Arbeit benutzte und auch daselbst beschriebene. Er besteht (Fig. 7) aus einer 73,5 cm langen Röhre *RR* von 22,8 mm äusserem Durchmesser, welche oben in eine Capillare *kk* ausläuft, die jedoch nicht wie bei Mackenzie rechtwinklig, sondern im spitzen Winkel umgebogen ist.[2]) Diese trägt an ihrem Ende einen Schliff *s* und ist mit einem Hahne *c* verschliessbar. Das Rohr *RR* ist an seinem unteren Ende mit einem Hahne *a* versehen und durch einen dritten Hahn *b*, der sich in 9,5 cm Abstand von unten befindet, in zwei getrennte Räume *A* und *B* getheilt, deren unterer, kleinerer *A* zur Aufnahme der Flüssigkeit, deren oberer grösserer *B* zur Aufnahme des Gases bestimmt ist. Die Hähne *a* und *b* haben eine Durchbohrung von 5 mm Weite. Am unteren Ende besitzt der Apparat noch einen Ansatz *C*, welcher bei der Füllung des Apparates mit Flüssigkeit, auf welche wir später zurückkommen, seine Verwendung findet. Dieser Apparat wird in einen weiten Blechmantel *M* von 70 cm Länge eingesetzt (Fig. 10), welchen

1) Die Bemerkung Wroblewski's, dass sowohl der Bunsen'sche als auch der Wiedemann'sche Apparat nur bei Drucken zu arbeiten gestatten, die niedriger sind, als der atmosphärische (Wied. Ann. **18.** p. 291. 1883), ist nur für den Bunsen'schen Apparat zutreffend, wie schon erwähnt wurde. Die Wiedemann'sche Methode gestattet durch entsprechende Verlängerung des Manometers sehr wohl, bei höheren Drucken zu arbeiten; allerdings würde dieselbe, wegen der Schwierigkeit der Handhabung des Apparates, vielleicht bei zwei Atmosphären seine Grenze erreichen. Wroblewski hat freilich seine Bestimmungen für Drucke gemacht, die diese Grenze übersteigen.

2) S. w. u.

man mit Wasser von einer bestimmten Temperatur füllt. Unten trägt derselbe eine kurze Röhre *u*, über welche ein Gummischlauch gezogen ist. In diesen wird der untere Ansatz *C* eingeschoben und mit einer Ligatur wasserdicht befestigt. Oben wird der Blechmantel mit Hülfe einer Dichtungsplatte *D* aus Kautschuk und einer durch drei Schrauben festgehaltenen Metallscheibe *E* geschlossen. Letztere trägt ebenfalls eine kurze Röhre *v*, in der die Capillare *k* durch einen in zwei Hälften geschnittenen Gummipfropf *W* wasserdicht festgehalten wird. In den Blechmantel sind seiner ganzen Länge nach zwei diametral gegenüberstehende Glasplatten *pp* eingelassen, durch welche man den Apparat in seiner ganzen Ausdehnung sehen kann, und welche die Temperatur abzulesen gestatten. Zu diesem Zwecke ist an der Röhre *RR* ein Thermometer *T* festgebunden. Um das Wasser ablassen zu können, ist der Hahn *H* unten am Blechmantel angebracht. Letzterer sitzt in einer auf seiner halben Höhe befestigten horizontalen Axe drehbar auf zwei Holzständern auf. An den einen derselben stösst ein grosses Brett, auf welchem das an einem kleinen Brettchen befestigte Manometer in einem Schlitz verschoben werden kann. Der eine Schenkel des Manometers biegt in einem stumpfen Winkel um und endigt in einen Konus *s'*, in welchen der an der Capillare befindliche Schliff *s* eingeschliffen ist, sodass er, leicht gefettet, luftdicht schliesst. Um das Manometer beweglicher zu machen und zu verhüten, dass die Capillare des Apparates beim Festklemmen abgedrückt wird, sind an dem kleinen verschiebbaren Brett hinten zwei Messingfedern angebracht und das Manometer selbst so locker wie möglich aufgeschraubt. Da die Capillare selbst ihrer Länge wegen etwas federte, war hierdurch genügende Beweglichkeit geschaffen.

Ein besonderer Apparat wurde zum Entgasen der Flüssigkeit hergestellt (Fig. 8 und 9). Derselbe bestand aus einem Kolben *K*, der ungefähr 650 ccm fasste und mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen war, durch welchen zwei Glasrohre *r* und *r'* gingen, die beide nur bis in den obersten Theil des Halses reichten. Das Rohr *r'* war rechtwinklig umgebogen, ungefähr 30 cm lang und mit einem Hahn *n* versehen. Er führte unter Zwischen-

schaltung eines dickwandigen Kautschukschlauches, damit man K abnehmen konnte, in einen zweiten Kolben S, Fig. 9, der durch ein zweites, bis auf seinen Boden reichendes Rohr l mit einer sehr guten Wasserluftpumpe in Verbindung stand, und dazu diente, bei einem etwaigen Zurückschlagen der Pumpe zu verhindern, dass das Wasser aus der Wasserleitung in den Entgasungskolben K stieg. War in den Sicherheitskolben S Wasser gelaufen, so wurde es durch das lange Rohr l wieder abgesaugt. Die andere, kürzere Röhre r des Entgasungskolbens K war geradlinig und diente dazu, die Flüssigkeit in den Apparat überzuführen. Sie war ebenfalls durch einen Hahn m verschliessbar. Die Flüssigkeit wurde in diesem Kolben eine bis anderthalb Stunden lang unter einem Druck von höchstens anderthalb Centimetern Quecksilber heftig gekocht. Zu diesem Zwecke war der Entgasungskolben in ein Wasserbad von 100° gesetzt. Da der Hahn n infolge der heissen Alkoholdämpfe, denen er ausgesetzt war, sehr leicht undicht wurde, so war, um diese zu condensiren, die Röhre r' in eine mit Eis gefüllte Rinne gelegt. Man erreichte dadurch auch eine Beschränkung des Druckes der Alkoholdämpfe auf ein Minimum, und auf diese Weise eine möglichst grosse Verdünnung. Später wurde der Hahn n durch einen Quetschhahn, der den Kautschukschlauch zwischen K und S zusammenpresste, ersetzt, und dadurch die Störungen durch Undichtwerden von n fast vollständig vermieden.

Die Beobachtungen habe ich in folgender Weise angestellt. Nachdem der Apparat mit Alkohol und Aether gereinigt und namentlich alles Fett aus der Capillare[1]) entfernt war, wurde er getrocknet, dann der Entgasungskolben K mit dem betreffenden Gemisch, welches ich aus destillirtem Wasser und über Kalk destillirtem Alkohol herstellte, gefüllt, mit der Luftpumpe in der oben angegebenen Weise verbunden und in das Bad von 100° gebracht. Während der Entgasung der Flüssigkeit wurde in den Apparat mit Hülfe einer Ventilluftpumpe Quecksilber eingesaugt, was ohne Mühe unter vollständiger Vermeidung von Luftblasen

1) Die Capillare wurde durch das Quecksilber, welches beim Hindurchtreten durch den Hahn c fettig wurde, sehr leicht verunreinigt.

vor sich ging, die Capillare *k* mit dem Kohlensäureentwickelungsapparat verbunden und das Quecksilber durch die Kohlensäure verdrängt. Die Kohlensäure wurde aus Marmor mit Salzsäure entwickelt, in doppeltkohlensaurem Natron gewaschen, um die Salzsäuredämpfe zu zerstören, nochmals durch Wasser geleitet und in einem Perlenrohr durch Schwefelsäure getrocknet. War alles Quecksilber ausgeflossen, so wurde der Apparat umgekehrt, zur grösseren Sicherheit die Kohlensäure noch eine Weile durchgeleitet und sodann die Hähne *b* und *c* geschlossen, sodass das Gas unter dem jeweiligen Barometerstand den Raum *B* erfüllte. Sodann wurde der Apparat mit dem Ansatz *C* nach oben aufgestellt, der Hahn *n* am Entgasungskolben geschlossen, dieser vom Sicherheitskolben abgenommen und ebenfalls umgedreht, sodass man den Kautschukstopfen *e* (Fig. 7) in den Ansatz *C* einsetzen konnte. Dieser Stopfen *e* war noch ein zweites mal von einer Röhre *g* durchsetzt, welche zu einer Quecksilberluftpumpe führte und den für die Flüssigkeit bestimmten Raum *A* auszupumpen gestattete. Dieses Auspumpen wurde fortgesetzt, bis der Druck in *A* nur noch ca. 5 mm betrug. Da der Ballon der Quecksilberluftpumpe sehr gross war, so war in dem verhältnissmässig sehr kleinen Raume *A*, welcher nur 29,21 ccm fasste, sehr wenig Luft vorhanden, namentlich da der ziemlich umfangreiche Trockenapparat der Pumpe ebenfalls mit ausgepumpt war. Sodann wurde die Pumpe abgeschlossen und der Hahn *m* geöffnet. Der Druck des Dampfes trieb die Flüssigkeit ohne Schwierigkeit in den Raum *A* hinein, nöthigenfalls konnte durch Erwärmen des Bodens von *K* mit heissen Tüchern nachgeholfen werden. War *A* gefüllt, so wurde der Hahn *a* geschlossen und *b* geöffnet, sodass die Flüssigkeit nach *B* laufen und dort Kohlensäure absorbiren konnte. Lief, wie es bei sehr verdünnten Alkoholen und Wasser regelmässig eintrat, die Flüssigkeit nicht von selbst nach *B*, so wurde durch Schütteln nachgeholfen. Dann wurde der Apparat in den Blechmantel *M* eingesetzt, derselbe mit Wasser von ungefähr 20° gefüllt und der Mantel durch die Platte *E* geschlossen. Nachdem schliesslich noch der Schliff *s* und der daran stossende Theil der Capillare bis zum Hahne *c* mit Quecksilber gefüllt waren, wurde das Mano-

meter angeschoben und der Hahn *c* geöffnet, worauf eine gewisse Menge Quecksilber in den Apparat einfloss. Es wurde dann so viel Quecksilber in den offenen Schenkel des Manometers nachgegossen, bis dasselbe in der Capillare über *c* stand, dann wurde *c* geschlossen, das Manometer vom Apparate getrennt und von neuem geschüttelt. Dabei wurde dafür Sorge getragen, dass das Quecksilber im rechten Schenkel des Manometers denselben Stand behielt, was dadurch erreicht wurde, dass man den Dreiwegehahn *J* schräg stellte. Hatte man geschüttelt, so füllte man den Konus *s'* mit Quecksilber und setzte die beiden Schenkel des Manometers, erst wenn dasselbe luftdicht angeschoben war, in Verbindung. Man hatte auf diese Weise genau den Druck, der vor dem Schütteln herrschte. Dies Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis der Stand des Manometers sich nach Oeffnen des Hahnes *c* nicht mehr änderte, als Zeichen, dass die Absorption beendet war. Um ganz sicher zu gehen, wurde, wenn die Constanz eingetreten war, noch ein- oder zweimal geschüttelt und der Versuch erst als abgeschlossen betrachtet, wenn sich auch dann der Stand im Manometer nicht mehr änderte. War dies der Fall, so wurde die Temperatur, der Barometerstand und der Stand des Manometers notirt, der Apparat aus dem Mantel *M* herausgenommen und das eingeflossene Quecksilber abgelassen, nachdem man zuvor das im Schliff befindliche Quecksilber durch Klopfen entfernt hatte. Schliesslich wurde das Quecksilber getrocknet und gewogen. Die Dauer eines Versuches belief sich einschliesslich der Entgasung und Füllung auf etwas über vier Stunden.

Ehe wir zur Berechnung der Versuche und zu diesen selbst übergehen, mögen hier noch einige Bemerkungen Platz finden, welche die Abweichungen dieser Methode von der von Mackenzie verwendeten rechtfertigen sollen. Dies wird uns zugleich Gelegenheit geben, die Fehlerquellen der Methode klarzulegen. Wie eben erwähnt, wurde der Druck des Manometers durch das Kathetometer abgelesen. Damit dies genauer und bequemer geschehen konnte, war die Capillare in der oben angegebenen Weise schief nach unten gebogen. Man konnte so sehr genau auf die Quecksilberkuppe ein-

stellen, während bei wagrechter Stellung der Capillare dies nicht so gut möglich ist. Ausserdem konnte auf diese Weise der Konus *s'* vor dem Zusammenschieben stets mit Quecksilber gefüllt werden, wodurch vermieden wurde, dass Luft in den Schliff *s* und beim Einlaufen des Quecksilbers in den Apparat gelangte. Dieselbe Aenderung nahm bereits Hr. Hüfner[1]) vor, da er ebenfalls fand, dass die Messung des Druckes bei horizontaler Biegung des Rohres ungenau wurde. Er traf jedoch die Einrichtung, statt des einfach durchbohrten Hahnes *c* einen Zweiwegehahn an der Stelle der Umbiegung anzubringen und unmittelbar an diesen den Schliff *s* anzusetzen, sodass der schiefabsteigende Schenkel nur durch das Manometer gebildet wurde. Er war somit genöthigt, stets bis zu jenem Hahn das Quecksilber einzustellen, wenn er nicht beim Auseinandernehmen Gas verlieren wollte. Dies ist aber eine neue Fehlerquelle, da die Einstellung, der geringen Durchsichtigkeit der Schliffe wegen, mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Die Hauptschwierigkeit besteht aber darin, die Flüssigkeit vollkommen zu entgasen, und sie, ohne dass sie mit Luft in Berührung kommt, in den Apparat zu bringen. Die Physiker, welche bis jetzt die Absorptionserscheinungen untersuchten, entgasten ihre Flüssigkeiten entweder nur durch stundenlanges Kochen, wie die Herren Bunsen[2]) und Naccari und Pagliani[3]), oder nur durch Auspumpen wie Mackenzie[4]) und Hüfner.[5]) Beide Verfahren erscheinen mir ungenügend, und ich habe die Erfahrung gemacht, dass man zu besseren Resultaten gelangt, wenn man beides verbindet. Namentlich genügt das blosse Auspumpen keineswegs.[6]) Die Flüssigkeit muss nach dem Auskochen wie in

---

1) Hüfner, Journ. f. prakt. Chem. 22. p. 368. 1880.

2) Bunsen, Gas. Meth. p. 151.

3) Naccari u. Pagliani, Atti d. R. Acad. d. Scienze di Torino 15. p. 284. 1880 u. Nuov. Cim. (3) 7. p. 85. 1880.

4) Mackenzie, Wied. Ann. 1. p. 440. 1877.

5) Hüfner, Journ. f. prakt. Chem. 22. p. 362. 1880.

6) Wie auch Setschenow (Bull. de Pétersb. 22. p. 103. 1876) für zähe Flüssigkeiten bemerkt.

einem Pulshammer mit deutlich metallischem Ton gegen die Glaswand anschlagen.[1])

Die von mir angewendete Methode liefert sehr luftfreie Flüssigkeit. Leider ist es aber schwer, den Zutritt der Luft zur Flüssigkeit während des Einfüllens vollständig zu verhindern, weil, wie oben erwähnt, der Hahn *n* infolge der Einwirkung des Alkoholdampfes sehr leicht undicht wird. In diesem Falle wurde durch festes Eindrehen des Hahnes der Zufluss der Luft möglichst beschränkt und das Auspumpen von *A* sehr beschleunigt. Sobald beim Einlaufen der Flüssigkeit in *A* eine Druckzunahme im Kolben bemerkbar war, wofür die Heftigkeit des Einströmens ein sehr gutes Kriterium ist, wurde der Versuch unterbrochen. Unangenehmer war das Undichtwerden des Hahnes *m*, da in diesem Fall die Flüssigkeit nur sehr schwer in den Apparat getrieben werden konnte, weil der Druck der bei *m* eintretenden Luft sie zurückhielt. In diesem Fall wurde der Versuch sofort unterbrochen, sobald es nicht durch schleuniges Erwärmen gelang, die Flüssigkeit in den Apparat zu treiben. Die beiden Hähne, namentlich aber *n*, wurden so häufig undicht, dass von drei angestellten Versuchen nur einer brauchbar war. Die Gummipfropfen und die Verbindungen durch Kautschukröhren gaben zwar auch Anlass zum Undichtwerden, jedoch konnte hier durch festes Einsetzen und durch Ligaturen jeder Luftzufluss vermieden werden. Die Hähne *a* und *b* wurden selten undicht. Es war dies auch ungefährlich, weil das Wasser des Bades als Dichtungsmittel wirkte. Indessen kam es doch einige mal vor, dass der Hahn *b* durch das eingeflossene Quecksilber, wenn auch nicht direct herausgedrückt, so doch soweit gelockert wurde, dass die Kohlensäure in Blasen durch ihn austreten konnte. Wurde dies bemerkt, so wurde natürlich der Versuch sofort unterbrochen.

Bei sehr verdünnten Alkoholen und bei Wasser stellte sich der Uebelstand ein, dass die Flüssigkeit den Raum *A* nur schwer vollständig anfüllte und gewöhnlich erst durch Schütteln dazu zu bringen war. Manchmal kam es auch vor, dass sich ein Wassertropfen in dem Hahn *m* festsetzte

1) Das Weitere siehe in der Dissertation.

und durch seine Oberflächenspannung weiteres Einfliessen verhinderte, sodass der letzte kleine Theil von *A* direct unterhalb des Hahnes *a* leer blieb. War es weder durch Erwärmen, noch durch Schütteln möglich, diesen Theil zu füllen, so wurde die Blase geschätzt und vom Volumen abgezogen. Sie betrug übrigens nie mehr als höchstens $^1/_2$ ccm.

In der Capillare setzten sich häufig Wasser- und Quecksilbertropfen fest, welche durch ihre Oberflächenspannung in völlig unbestimmbarer Weise den Druck beeinflussen mussten. Dieselben wurden entfernt, indem man Quecksilber aus dem linken Schenkel des Manometers auslaufen liess und vorsichtig wieder Quecksilber auffüllte, bis dasselbe wieder in der Capillare stand. Es wurden aber trotzdem im Schliff *s* sehr leicht Tröpfchen wieder abgerissen.

Es wurde dafür Sorge getragen, dass sich die Temperatur des Bades nur wenig von 20° entfernte.

Endlich änderte sich der Procentgehalt des Alkohols während des Auskochens. Da aus den oben angeführten Gründen auf das Sieden bei der Entgasung nicht verzichtet werden konnte, so war es unmöglich, bei zwei Versuchen Alkohol gleicher Verdünnung zu erhalten. Um nun den Procentgehalt genau zu ermitteln, wurde das specifische Gewicht des bei der Füllung übrig gebliebenen Restes bestimmt. Die Aenderung des specifischen Gewichtes durch die Absorption von Luft musste dabei freilich vernachlässigt werden. Zur Bestimmung des specifischen Gewichts wurde eine feine Wage mit Senkkörper verwandt. Die Fettmengen, mit denen sich der Alkohol verunreinigte, waren so gering, dass ihr Einfluss vernachlässigt werden konnte.

Von grösserem Einfluss war vielleicht der Umstand, dass sich der absolute Alkohol, und nur dieser, beim Versuch trübte[1]), indem während des Schüttelns die im Quecksilber gelösten Metalle oxydirt wurden und einen schwarzen Schlamm abschieden, welcher die Trübung veranlasste.

---

1) Dasselbe bemerkte Hr. Bunsen bei Absorption von Sauerstoff in Wasser, während er bei der Absorption dieses Gases in Alkohol nichts derartiges wahrnahm. (Gas. Meth. p. 163 und 167). Der Grund scheint darin zu liegen, dass der Alkohol vorher Sauerstoff absorbirt hatte und in ozonisirtem Zustande auch beim Entgasen festhielt.

Zur Berechnung des Absorptionscoëfficienten wurde die bekannte Bunsen'sche Formel angewendet, jedoch mit einigen Modificationen. Es sei V das Volumen des Gases vor der Absorption oder, was dasselbe ist, das des Raumes B. Der Druck vor der Absorption sei P, derselbe nach der Absorption sei P'. Das Volumen des eingelaufenen Quecksilbers sei v, die Temperatur des Bades sei t. Dann ist die Gewichtsmenge des Gases vor der Absorption:

$$\frac{VP}{760(1+\alpha t)}s,$$

wenn s das specifische Gewicht der Kohlensäure ist. Das nach der Absorption übrig gebliebene Gewicht ist:

$$\frac{(V-v)P'}{760(1+\alpha t)}s.$$

Das beim Drucke P' absorbirte Gewicht ist dann die Differenz der beiden:

$$\frac{VP}{760(1+\alpha t)}s-\frac{(V-v)P'}{760(1+\alpha t)}s.$$

Die beim Druck 760 absorbirte Gewichtsmenge ist demnach, wenn das Henry'sche Gesetz angewendet wird:

$$\frac{VP}{P'(1+\alpha t)}s-\frac{V-v}{1+\alpha t}s.$$

Lässt man hier s fort, so erhält man das absorbirte Volumen, und dieses dividirt durch das Volumen der Flüssigkeit, welches F heisse, gibt den Bunsen'schen Absorptionscoëfficienten:

$$\beta=\frac{1}{F}\left\{\frac{VP}{P'(1+\alpha t)}-\frac{V-v}{1+\alpha t}\right\}.$$

Ist τ die Temperatur des Zimmers in dem Momente, wo der Apparat mit Kohlensäure gefüllt wurde, so ist, wenn B den Barometerstand bezeichnet:

$$P=B\frac{1+\alpha t}{1+\alpha\tau},$$

da sich die Drucke wie die zugehörigen $1+\alpha t$ verhalten. Der Druck P' setzt sich zusammen aus:

$$P'=B+p-e,$$

wo p den Druck im Manometer — der positiv und negativ sein kann —, und e die Spannung des Dampfes der Mischung bezeichnet. Demnach lautet die Formel:

$$\beta = \frac{1}{F}\left\{ V \frac{B\dfrac{1+\alpha t}{1+\alpha \tau}}{B+p-e} \cdot \frac{1}{1+\alpha t} - \frac{V-v}{1+\alpha t}\right\}.$$

Das eingeflossene Volumen ist durchaus nicht gleich dem Volumen des absorbirten Gases, sondern es unterscheidet sich von diesem durch die Volumenänderung, welche infolge der Zu- oder Abnahme des Druckes entstanden ist. Diese letzteren beiden Volumenänderungen werden durch die Reduction auf 0° und 760 mm Druck eliminirt, es ist aber dabei vorausgesetzt, dass das Volumen V sich nicht geändert hat, oder mit anderen Worten, dass es gleich dem Volumen von B erhalten wird. Dies erreicht man, indem man alles in der Capillare k bis zum Hahn c befindliche Quecksilber zum eingeflossenen rechnet und also den Hahn c gewissermassen als Marke betrachtet, bis zu der man einstellt.[1]) Dies Verhältniss wird noch klarer, wenn man sich das über c befindliche Quecksilber zu dem eingeflossenen gebracht denkt und dafür die entsprechende Höhe Quecksilber im rechten offenen Schenkel wegnimmt. Der Druck bleibt dadurch ungeändert, und man sieht so direct, dass das eingeflossene Volumen, von V abgezogen, das übrig bleibende Volumen unter dem Druck nach dem Versuch gibt.

Es wurde hiernach beobachtet vor der Absorption 1) die Temperatur des Zimmers, 2) der Barometerstand; nach der Absorption 1) die Temperatur des Bades, 2) der Ueberdruck im Manometer, 3) das Gewicht des eingeflossenen Quecksilbers, 4) das specifische Gewicht des Alkohols.

Für die Berechnung der Versuche fehlt noch die Kenntniss von e. Es existiren über die Spannkräfte verdünnter Alkohole zwei Arbeiten, eine von Hrn. Wüllner[2]) und eine von Hrn. Konowalow.[3]) Leider konnte ich die in letzterer gegebenen Werthe nicht verwerthen, da die Beobachtungen

1) Vgl. Hüfner, Journ. f. prakt. Chem. 22. p. 368. 1880.
2) Wüllner, Pogg. Ann. 129. p. 352. 1866.
3) Konowalow, Wied. Ann. 14. p. 34 u. 219. 1881.

erst bei 20° aufangen, in Intervallen von 20 zu 20° fortschreiten und erst zwischen 60 und 80° zahlreicher werden. Die Curven, welche die Abhängigkeit der Spannkraft von der Concentration darstellen, gehen sogar nur bis 40° abwärts. Es war also so gut wie unmöglich, aus diesen Zahlen auch nur mit einiger Sicherheit die Spannungen der verdünnten Alkohole bei meinen Temperaturen zu berechnen. Dies ist allerdings leichter bei den Zahlen des Hrn. Wüllner, dessen Versuche in viel kleineren Intervallen fortschreiten, allein dieser hat nur für fünf verschiedene Alkohole genaue Untersuchungen angestellt, welche bis zu einem Procentgehalt von 33,3 Proc. abwärts gehen. Für wasserreichere Alkohole beschränkt er sich darauf, den Werth des Quotienten μ/π anzugeben, wo μ die Spannung des verdünnten Alkohols und π die Summe der Spannungen des Wassers und des absoluten Alkohols ist, und zwar gibt er diesen Quotienten nur an für 10 und 45° mit der Bemerkung, dass er über 45° constant zu sein schiene. Ich suchte nun die Spannungen folgendermassen zu ermitteln. Aus den Wüllner'schen Tabellen wurden die Werthe für die Spannkräfte, bezogen auf die Temperaturen, auf Coordinatenpapier aufgetragen und die Punkte mit Hülfe eines Curvenlineals durch die passendste Curve verbunden. Für Alkohole von niedrigerer Concentration als 33,3 Proc. hatte man allerdings nur drei Punkte, nämlich für 10°, für 45° und irgend eine Temperatur über 45°, wegen der Constanz von μ/π. Es war also auch hier die Spannkraft sehr unsicher. Jedoch hatte man eine Controle, wenn man mit Hülfe dieser Curve die Spannkräfte als Functionen der Concentrationen auftrug. Man hatte so nur zwischen den Spannkräften von Alkohol von 33,3 Proc. und Wasser keinen Punkt. Verband man hier wieder durch eine Curve, so war diese ziemlich genau bestimmt, da die Curve sehr flach verläuft und sich sehr an die Gerade anschliesst.[1]) Solche Curven wurden für 10, 13, 15, 18, 20 und 22° gezeichnet und die Spannkräfte für die zwischenliegenden Temperaturen durch Interpolation berechnet, unter der Annahme, dass dieselben in

1) Vgl. auch die Curve von Hrn. Konowalow, für 40°. Wied. Ann. 14. Taf. II. 1881.

einem Intervall von 2 bis 3° der Temperaturdifferenz proportional wachsen. Es mag dies Verfahren ziemlich roh und ungenau erscheinen, es ist aber gerechtfertigt durch folgende Betrachtung. Nimmt man an, dass sich p, der Ueberdruck im Manometer, und e, die Spannkraft der Alkoholdämpfe, gegenseitig aufheben, was man stets einrichten kann[1]), so wird der Druck nach dem Versuch nicht viel vom Druck der Atmosphäre, also von 760 mm abweichen. Die Spannkraft des absoluten Alkohols, die höchste, welche überhaupt vorkommen kann, beträgt bei 20° 44,5 mm. Nimmt man an, dieselbe sei um 60 Proc. falsch bestimmt, so würde dies einer Differenz von 26,6 mm entsprechen. Dies gibt aber für den Druck 760 mm eine Abweichung von 3,5 Proc. Die Spannkraftscurve der verdünnten Alkohole für 20° liegt aber zwischen den Werthen 17,4 und 44,5 mm, was ungefähr einer Abweichung von 60 Proc. entspricht, wenn man die extremsten Werthe in Rechnung zieht. Es dürfte also die grösste Abweichung im ungünstigsten Falle 10 bis 15 Proc. betragen, was noch nicht 1 Proc. Fehler im Resultate ergibt.

Es wurde nun zunächst auf die oben angegebene Weise der Absorptionscoëfficient des Wassers für Kohlensäure bestimmt, und die Versuche wurden fortgesetzt, bis die Resultate unter sich stimmten. Folgende Tabelle gibt die Resultate. Die Buchstaben bedeuten dieselben Grössen wie bei Aufstellung der Formeln p. 34. Es ist also gegeben der Reihe nach Temperatur τ vor der Absorption (Temperatur des Zimmers), Temperatur t während der Absorption (Temperatur des Bades), Druck P vor der Absorption, Druck P' nach der Absorption, Volumen v nach der Absorption. Dann folgt das Volumen des absorbirten Gases, gemessen unter dem Druck P'. Es wurde das letztere so berechnet, dass von dem eingelaufenen Volumen v der Theil abgezogen wurde, welcher infolge der Temperatur- und Druckänderung eingelaufen war. Ist nämlich das Volumen bei der Temperatur τ und dem Drucke P gleich V, so hat es bei t^0 und dem Drucke P' den Werth:

$$V' = V \frac{P}{P'} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha},$$

1) Es war sogar p stets grösser als e, d. h. P' grösser als 760 mm.

folglich ist die gesuchte Volumenänderung gleich:

$$V\left(1-\frac{P}{P'}\frac{1+\alpha t}{1+\alpha \tau}\right)$$

und das absorbirte Volumen A:

$$A=v-V\left(1-\frac{P}{P'}\frac{1+\alpha t}{1+\alpha \tau}\right).$$

Die nächste Columne enthält den gefundenen Absorptionscoëfficienten β, die folgenden den aus dem Mittelwerth mittelst Interpolation auf die Temperatur des Versuchs reducirten Absorptionscoëfficienten. Dann ist dieser Mittelwerth für die mittlere Temperatur 18,9° und endlich der von Bunsen für 19,0° gefundene Werth angeführt.

τ	t	P	P'	v	A	β beob.	β ber.	β Mittel	β nach Bunsen
		mm	mm	ccm	ccm				
20,0°	19,2°	744,75	760,88	31,69	30,48	0,9234	0,9366		
20,5	19,2	750,41	772,36	33,769	29,468	0,9570	0,9366	0,9393	
19,8	18,8	745,13	772,83	34,380	29,061	0,9483	0,9407	für	
19,8	19,0	746,99	802,67	38,23	28,74	0,9269	0,9386	18,94°	0,9150
20,3	18,5	749,19	820,39	40,78	28,44	0,9372	0,9438		

$V=133{,}15$ ccm; $F=29{,}21$ ccm.
Die Capillardepression in k betrug 1,2 mm.

Der Absorptionscoëfficient ergibt sich also grösser als bei Bunsen. Auffallend ist das stetige Abnehmen von A.

Es fanden übrigens auch andere Physiker grössere Absorptionscoëfficienten als Hr. Bunsen. So berechneten die Herren Naccari und Pagliani[1]) aus den Versuchen der Herren Khanikoff und Louguinine einen Werth, der den Bunsen'schen um 10,5 Proc. überschreitet. Ebenso fand Hr. Setschenow[2]) einen grösseren Absorptionscoëfficienten als Bunsen, und endlich weichen die Bunsen'schen Werthe selbst untereinander in der Weise ab, dass die später bestimmten die früheren übertreffen. Wir geben in folgender Tabelle eine Uebersicht dieser Werthe. Die erste Columne enthält die von Bunsen aus seiner Interpolations-

1) Naccari u. Pagliani, Atti di Torino. 15. p. 279. 1880 u. Nuov. Cim. (3) 7. p. 80. 1880.

2) Setschenow, Mém. de St. Pétersb. 12. Nr. 6. p. 7. 1875.

formel berechneten Werthe[1]); die zweite den im Text seiner gasometrischen Methoden[1]) nach seinen Versuchen gegebenen Werth, die dritte den aus der Tabelle am Schlusse dieses Werks[2]) entnommenen Werth. Zur Herstellung dieser Tabelle hat Hr. Bunsen die Versuche seiner Schüler mit verwendet.

t	Bunsen			Khanikoff u. Louguinine	Setschenow
	ber.	beob.	nach Tabelle		
15,0°	1,0020	—	1,0020	1,1073	—
15,2	0,9964	—	—	—	1,0096
19,1	0,9134	0,8963	—	—	—
19,7	0,9034	—	—	—	—

Die Versuche mit Alkohol wurden in einer ganz willkührlichen Reihenfolge angestellt, um constante Fehler möglichst zu eliminiren. Sie sind in folgender Tabelle zusammengestellt, und zwar enthält die erste Columne die Temperatur des Bades bei Beendigung der Absorption, die zweite die specifischen Gewichte, die dritte die Temperatur, bei der dieselben bestimmt wurden. Die beiden folgenden Reihen geben die aus der Tabelle der Hrn. Landolt und Börnstein[3]) durch Interpolation berechneten Procentgehalte nach Volumen und nach Gewicht, sodann folgen die Absorptionscoëfficienten, und in der letzten Columne ist das Datum des Versuches aufgezeichnet.

t	Spec. Gew.	Temp.	Volum-proc.	Gewichts-proc.	β	Datum
20,3°	0,9980	—	1,3	1,07	0,8606	14. Nov.
20,2	0,9850	16,4°	7,4	5,96	0,8613	17. "
20,0	0,9686	—	27,7	22,76	0,8410	24. "
19,5	0,9597	22,4	34,4	28,46	0,7918	1. Aug.
19,2	0,9556	20,0	37,6	31,17	0,8012	2. "
14,6	0,9543	17,0	38,5	32,03	0,8766[4])	19. Oct.
18,8	0,9400	20,0	47,9	38,68	0,8400	4. Aug.
20,1	0,9353	17,0	49,5	42,15	0,8773	3. Dec.
19,1	0,9216	—	56,8	49,00	0,9820	21. Nov.
18,6	0,9150	21,4	59,24	51,44	1,0065	30. Juli

1) Bunsen, Gas. Meth. p. 163.

2) Bunsen, l. c. p. 299.

3) Landolt u. Börnstein, Phys. Tabellen p. 149. 1883.

4) Dieser hohe Werth erklärt sich aus der niedrigen Temperatur 14,6°.

t	Spec. Gew.	Temp.	Volum-proc.	Gewichts-proc.	β	Datum
19,9°	0,8699	18,8°	77,8	71,06	1,2930	24. Oct.
19,7	0,8501	19,9	84,8	78,10	1,7680	27. „
20,4	0,8351	16,0	89,06	85,30	1,9740	2. Nov.
17,3	0,8072	20,0	97,8	95,81	2,0296	8 Aug.
20,3	0,7970	19,6	99,5	99,20	2,6553	19. Nov.
19,7	0,7954	19,0	99,8	99,71	2,7193	20. „

Verfolgen wir den Verlauf des Absorptionscoëfficienten, so tritt uns die eigenthümliche Thatsache entgegen, dass derselbe mit steigender Concentration zunächst fällt, bis er bei ungefähr 28 Proc. nach Gewicht ein deutliches Minimum zeigt, dann steigt er wieder, erreicht bei ungefähr 45 Proc. den Werth des Absorptionscoëfficienten des Wassers und steigt dann sehr schnell weiter bis zum Absorptionscoëfficienten des Alkohols. Die auf Fig. 11 gezeichnete Curve gibt diesen Verlauf wieder. Hier ist das Intervall zwischen den Absorptionscoëfficienten des Wassers und des absoluten Alkohols gleich 100 gesetzt und die gefundenen Zahlen hierauf reducirt.

Es fragt sich zunächst, wie sich die anderen physikalischen Eigenschaften des verdünnten Alkohols verhalten.

Die Herren Dupré und Page[1]) bestimmten die Wärmeentwickelung und die Contraction des Volumens genauer. Es zeigt sich hier ein Maximum bei 30 Proc. Um diese Zahlen zu prüfen, habe ich noch einige Versuche angestellt, indem ich in einem Messgläschen abgemessene Volumina beider Flüssigkeiten in einem vorher möglichst gut polirten Messingcalorimeter, welches sehr dünnwandig und möglichst leicht war, zusammengoss. Beide Flüssigkeiten hatten dieselbe Temperatur, was durch Messung controlirt wurde. Können die Versuche schon wegen der Unsicherheit der Volumenbestimmung durchaus keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen, so zeigen sie doch deutlich die Uebereinstimmung mit den Zahlen von Dupré und Page.

Procente nach Volumen	10	20	27	28	29	30	35	40	70
Temperaturerhöhung .	5,1	8,3	9,5	9,5	9,5	9,5	9,3	9,1	6,0.

Die Herren Bussy und Buignet[2]) untersuchten die

1) Dupré u. Page, Phil. Trans. 1869, im Auszug Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 221 ff. 1871.

2) Bussy u. Buignet, Ann. de chim. et de phys. (4) 4. p. 5. 1865.

Mischungswärme sehr verschiedener Gemische. Für verdünnten Alkohol findet sich nur für 29,87 Proc. nach Volumen 9,1° und für 50 Proc. 7,30°.

Hr. Henneberg[1]) untersuchte das thermische Leitungsvermögen und fand die grösste Abweichung zwischen c dem beobachteten und c_1 dem Mittelwerth aus den Leitungsvermögen von Alkohol und Wasser bei 40 Proc. nach Gewicht.

Die Contraction des Volumens bestimmte Hr. Mendelejeff[2]) in seiner ausserordentlich sorgfältigen Arbeit sehr genau und fand sie bei 20° für 45,7 Proc. am grössten.

Genaue Bestimmungen haben wir für die specifische Wärme, welche ausser Dupré und Page auch noch Hr. Schüller[3]) untersuchte. Das Maximum der specifischen Wärme liegt deutlich bei 20 Proc. nach Gewicht[4]), das der Abweichung der gefundenen Werthe vom Mittel aus den Werthen für Wasser und Alkohol zwischen 30 und 40 Proc.

Die Ausdehnungscoëfficienten zeigen nach Dupré und Page ein Maximum zwischen 40 und 45 Proc.

Für die Siedepunkte haben wir nach den beiden genannten Verfassern die grösste Abweichung bei 30 Proc.

Die Compressibilität wies ein deutliches Minimum bei 30 Proc. auf, während ihre Abweichung vom Mittelwerth ein Maximum bei 40 Proc. hat.

Die Capillaritätsconstante endlich zeigt ein Maximum der Abweichung vom Mittel bei 30 Proc.

Die Herren Dupré und Page ordnen nach diesem Verhalten die Eigenschaften in folgender Weise:

A) a) Specifische Wärme b) Siedepunkte
Mischungswärme Capillarattraction,
B) a) Ausdehnung b) Compressibilität.

Die Gruppe A hat das Maximum der Abweichung der gefundenen von den berechneten Werthen bei 30 Proc., die Gruppe B bei 40 bis 50 Proc. In den Untergruppen a) ist die Abweichung $c - c_1$ positiv, in den Untergruppen b) negativ. Ferner sind dort noch angeführt specifisches Gewicht, Brechungs-

1) Henneberg, Wied. Ann. **36.** p. 162. 1889.
2) Mendelejeff, Pogg. Ann. **138.** p. 251f. 1869.
3) Schüller, Pogg. Ann. Ergbd. **5.** p. 116 u. 192. 1871.
4) Die Procente sind im Folgenden stets nach Gewicht angegeben.

exponent[1]) und Volumencontraction, welche zur Gruppe B gehören. Die Verfasser lassen sich auf keine physikalische Erklärung ein, sondern führen nur an, dass ein Alkohol von 29,87 Proc. der chemischen Zusammensetzung $C_2H_5OH+6H_2O$ und ein Alkohol von 46 Proc. der Zusammensetzung von $C_2H_5OH+3H_2O$ entspricht. Der Absorptionscoëfficient selbst zeigt ein Minimum bei 27 Proc., und seine Abweichung $c-c_1$ vom Mittel zwischen den Absorptionscoëfficienten des Wassers und des absoluten Alkohols ist am grössten bei ungefähr 50 Proc.

Gewichtsproc.	$c-c_1$ in Proc. des ganzen Intervalls, Absorption des Wassers — Abs. d. absol. Alkohols	Gewichtsproc.	$c-c_1$ in Proc. des ganzen Intervalls, Absorption des Wassers — Abs. d. absol. Alkohols
10	13,25 Proc.	50	46,7 Proc.
20	25,2	60	46,1
30	35,2	70	43,9
40	42,8		

Wir haben es demnach mit vier Körpern zu thun: Wasser, Alkohol + 6 Wasser, Alkohol + 3 Wasser und Alkohol. Diese haben natürlich verschiedene physikalische Eigenschaften und sind miteinander mischbar. In welcher Weise die Mischungen der Körper die genannten Eigenschaften beeinflussen, darüber lassen sich keine Gesetze aufstellen, da die Verhältnisse zu complicirt sind. Die beiden Hydrate sind charakterisirt dadurch, dass verschiedene Eigenschaften hier entweder selbst ihren grössten oder kleinsten Werth haben oder die grösste Abweichungen von den berechneten Mittelwerthen aufweisen.

Auch bei der Schwefelsäure zeigen sich ähnliche Erscheinungen. Hr. Setschenow[2]), der, wie schon erwähnt, der einzige ist, der bis jetzt das Absorptionsvermögen von Flüssigkeitsgemischen untersucht hat, fand denselben Verlauf der Absorptionserscheinungen in ihrer Abhängigkeit von der Concentration, wie ich für die Alkohole. Die Curve für den Absorptionscoëfficienten sinkt zuerst, wenn man Wasser zu Schwefelsäure giesst, erreicht dann ein Minimum und steigt zum Absorptionscoëfficienten des Wassers wieder auf. Das

1) Nach Daurer, Jahresber. d. Wiedner Communaloberrealschule 1880. p. 23 zuerst bestimmt von Deville, Ann. de chim. et de phys. (3) 5. p. 129; Pogg. Ann. 57. p. 267. 1842.

2) Setschenow, Bull. de St. Pétersb. 22. p. 102. 1876.

Minimum liegt an der Stelle der grössten Wärmeentwickelung und bei einem Procentgehalt, welcher der Zusammensetzung $H_2SO_4 + H_2O$, also dem ersten Hydrate der Schwefelsäure entspricht. Ueber die übrigen Eigenschaften der Schwefelsäuregemische sind wir leider nicht im Besitz so ausgedehnter Messungen, wie beim Alkohol. Von der Mischungswärme haben wir schon gesprochen, sie ist der Repräsentant der Eigenschaften, welche ihr Maximum der Abweichung beim ersten Hydrate der Schwefelsäure haben, nämlich bei H_4SO_5 oder 84 procentiger Schwefelsäure. Von den übrigen Eigenschaften haben wir nur noch Untersuchungen über die Contraction, welche bei 73,1 Proc. oder dem Hydrate H_6SO_6 am grössten ist, über die specifischen Gemische und die Siedepunkte, soweit ich habe ermitteln können. Die Bestimmung der letzteren scheint sehr unsicher zu sein, da durch die Dissociation des Hydrates der Siedepunkt sich verschiebt.

Die Erscheinung tritt bei den specifischen Gewichten ziemlich deutlich hervor. Das Maximum der Abweichung liegt bei 86 Proc. Bei 60 Proc. fängt die Differenz merkwürdigerweise an, negativ zu werden, das negative Maximum liegt an keiner ausgezeichneten Stelle (bei 50 Proc.) Bei den Siedepunkten stimmt die Erscheinung nicht so gut. Das Maximum der Abweichung liegt bei 61 Proc. Die Abweichungen sind auffallend gross (102° im Maximum).

Es besteht also eine deutlich ausgesprochene Analogie zwischen verdünntem Alkohol und verdünnter Schwefelsäure. In beiden Fällen zeigen sich zwei Maxima, resp. Minima, und diese entsprechen in beiden Fällen einer bestimmten chemischen Zusammensetzung, nämlich bei Schwefelsäure den Hydraten $H_2SO_4 + H_2O$ und $H_2SO_4 + 2H_2O$ und bei Alkohol den Formeln $C_2H_5OH + 6H_2O$ und $C_2H_5OH + 3H_2O$. Ferner fallen zusammen bei beiden das Minimum des Absorptionscoëfficienten und das Maximum der Mischungswärme, und zwar findet dies statt bei dem Procentgehalt, welcher den Zusammensetzungen $C_2H_5OH + 6H_2O$ und $H_2SO_4 + H_2O$ entspricht. Die grösste Contraction des Volumens fällt auf den Procentgehalt, der sich durch $C_2H_5OH + 3H_2O$ und $H_2SO_4 + 2H_2O$ darstellen lässt.

Physikalisches Institut der Univ. Leipzig.

III. *Beitrag zur Theorie der adiabatischen Zustandsänderungen; von A. Ritter.*

(Hierzu Taf. I Fig. 4—7.)

Erste Abtheilung.

§ 1. Zustandsänderungen der Luft bei gleichförmiger Compression.

Für den Gleichgewichtszustand einer ruhenden homogenen Luftmasse gilt annäherungsweise nach dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze die Bedingungsgleichung:

$$p_0 v_0 = R T_0, \tag{1}$$

in welcher die Constante $R = 29,27$ zu setzen ist, wenn p_0 den Druck in Kilogrammen pro Quadratmeter, v_0 das Volumen eines Kilogramms in Cubikmetern und T_0 die absolute Temperatur bedeutet. Wenn auch, wie längst bekannt, die obige Gleichung nur innerhalb eines beschränkten Gebietes die wirkliche Bedingung des Gleichgewichts darstellt, so knüpft sich doch ein gewisses Interesse an die Untersuchung der Frage: wie die atmosphärische Luft unter gewissen gegebenen Umständen bei unbeschränkter Gültigkeit des obigen Gesetzes sich verhalten würde. Aus diesem Grunde und mit diesem hier vorausgeschickten ausdrücklichen Vorbehalte soll die unbedingte Gültigkeit jenes Gesetzes einstweilen vorausgesetzt, und die atmosphärische Luft hier als ein sogenanntes „ideales" Gas behandelt werden.

Wenn die Luftmasse in einem cylindrischen (inwendig vollkommen glatt vorausgesetzten) Rohre, dessen Querschnitt 1 qm beträgt, und dessen Wände für Wärme undurchdringlich vorausgesetzt werden, zwischen zwei beweglichen Kolben sich befindet, so muss auf jeden der beiden Kolben von aussen her eine Kraft von der Grösse p_0 wirken, um denselben im Gleichgewichte zu halten (Fig. 4_a). Eine plötzliche Vergrösserung dieser Kraft bei dem einen von den beiden Kolben (deren Massen unendlich klein vorausgesetzt werden sollen) würde das Eintreten einer Bewegung des Kolbens verursachen, an welcher anfangs nur die unmittelbar vor dem Kolben befindliche Luft theilnehmen wird, während der ganze Rest der Luftsäule nebst dem anderen Kolben einstweilen im Ruhezustande verharrt (Fig. 4_b). Wenn die Be-

wegung des Kolbens eine gleichförmige sein soll, so muss die den Kolben vorwärts schiebende Kraft p_1 stets so gross sein, wie der auf die Vorderfläche wirkende Widerstand, und da bei constant bleibender Geschwindigkeit u dieser Widerstand ebenfalls constant bleibt, so muss auch die Kraft p_1 stets dieselbe Grösse behalten, wenn die Bewegung eine gleichförmige sein soll.

Während der Bewegung wird die Länge der von dem Kolben vorwärts geschobenen comprimirten Luftsäule beständig zunehmen, insofern die einzelnen Schichten der ruhenden Luftsäule, eine nach der anderen, an die bewegte Luftsäule sich anschliessen, und da dieses Anschliessen unter beständig gleich bleibendem Drucke stattfindet, so bildet die mit der Geschwindigkeit u gleichförmig fortschreitende comprimirte Luftsäule stets eine homogene Masse, in welcher Druck, Dichtigkeit und Temperatur überall dieselben Grössen besitzen und vorläufig unverändert beibehalten.

In dem Augenblicke, wo die Vorderfläche der comprimirten Luftsäule (oder die Grenzfläche zwischen ruhender und bewegter Luft) den am jenseitigen Ende des Rohrs befindlichen ruhenden Kolben erreicht, würde dieser letztere ebenfalls in Bewegung gerathen, wenn nicht die von aussen her auf diesen Kolben wirkende Kraft, welche bis dahin die Grösse p_0 unverändert beibehalten hatte, plötzlich bis auf die der neuen Gleichgewichtsbewegung des Kolbens entsprechende Grösse p_2 vergrössert würde, was z. B. dann stattfinden würde, wenn dieser Kolben durch ein unbewegliches Hinderniss festgehalten würde (Fig. 4_c). Die ganze vorher ruhende Luftsäule hat in diesem Zeitpunkte die Geschwindigkeit u und den Zustand der comprimirten Luft angenommen.

Da der erste Kolben inzwischen fortfährt, unter Einwirkung der schiebenden Kraft p_1 mit der constanten Geschwindigkeit u sich weiter zu bewegen, so wird nunmehr an dem ruhenden Kolben, welcher in Bezug auf die bewegte Luftsäule die relative Geschwindigkeit u besitzt, eine noch stärker comprimirte ruhende Luftsäule sich bilden (Fig. 4_d), welche allmählich nach rückwärts sich verlängert, bis dieselbe von dem bewegten Kolben erreicht wird, in welchem

Zeitpunkte die ganze (ursprünglich ruhende) Gasmasse zum zweiten mal die Geschwindigkeit Null annimmt (Fig. 4_e).

In diesem Zeitpunkte müsste zugleich die den bewegten Kolben vorwärts schiebende Kraft plötzlich von der Grösse p_1 bis auf die der neuen Gleichgewichtsbedingung entsprechende Grösse p_3 zunehmen, wenn derselbe immer noch fortfahren soll, mit der Geschwindigkeit u gleichförmig sich weiter zu bewegen. An der Vorderfläche dieses Kolbens wird alsdann — in derselben Weise wie oben mit Bezug auf Fig. 4_b erklärt wurde — abermals eine noch stärker comprimirte bewegte Luftsäule sich bilden, welche allmählich sich verlängert und schliesslich den ruhenden Kolben erreicht, bei welchem dann die Bildung einer wiederum noch stärker comprimirten ruhenden Luftsäule beginnen wird, sodass in dem Augenblicke, wo dieselbe von dem bewegten Kolben erreicht wird, die Luftmasse zum dritten mal die Geschwindigkeit Null annimmt.

Bei fortdauernder gleichförmiger Bewegung des fortschreitenden Kolbens und fortdauernder Unbeweglichkeit des anderen Kolbens wird also in der anfangs ruhenden Luftsäule abwechselnd an dem einen und an dem anderen Ende stets aufs neue eine sprungweise eintretende, allmählich nach dem anderen Ende hin fortschreitende Vervielfachung der Dichtigkeit stattfinden, und dieser Vorgang wird in allmählich immer kürzer werdenden Zeitintervallen sich wiederholen, bis schliesslich beim Zusammentreffen der beiden Kolben die zwischen denselben befindliche Luft — gemäss der hier gemachten Voraussetzung einer unbeschränkten Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes — eine unendlich grosse Dichtigkeit erreicht.

Die besondere Art der Zustandsänderung, welche die Luftmasse während dieses Vorgangs erleidet, zeichnet sich vor allen anderen Arten von Zustandsänderungen durch die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit aus, dass während des Vorgangs die Luftmasse beständig aus zwei homogenen Theilen besteht, von denen der eine stets im Ruhezustande, und der andere in gleichförmig fortschreitender Bewegung begriffen ist, sodass auf jeden von den beiden Theilen stets

die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen angewendet werden können.

Aus der obigen Untersuchung ergibt sich zugleich, dass bei gleichförmiger Bewegung des Kolbens niemals eine continuirliche, sondern stets eine discontinuirliche Zustandsänderung stattfindet. Während derselben wird der Druck der eingeschlossenen Luft am bewegten Kolben der Reihe nach die Werthe $p_1, p_3, p_5 \ldots$ und am ruhenden Kolben der Reihe nach die Werthe $p_0, p_2, p_4 \ldots$ annehmen, wobei dann gleichzeitig auch die Dichtigkeit γ und die Temperatur T sprungweise stets neue Werthe annehmen werden, zu deren Bezeichnung allemal die gleichen Indexziffern verwendet werden sollen — in der Weise, dass die geraden Indexnummern allemal auf den Ruhezustand und die ungeraden auf den gleichförmigen Bewegungszustand sich beziehen. Da alle diese Zustandsänderungen nach einem und demselben Gesetze erfolgen, so wird es genügen, für eine derselben — z. B. für den ersten Verdichtungsprocess — die erforderlichen Gleichungen abzuleiten, welche alsdann bei entsprechender Erhöhung der Indexnummern auch für die sämmtlichen später folgenden Verdichtungsprocesse als gültig betrachtet werden dürfen.

§ 3. Aufstellung der allgemeinen Gleichungen.

Zur Ableitung der betreffenden Gleichungen kann man neben dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze noch das Gesetz des Schwerpunkts und das Gesetz der Aequivalenz von Wärme und lebendiger Kraft (oder mechanischer Arbeit) benutzen. Wenn:

(2) $$\varepsilon_1 = \frac{v_1}{v_0} = \frac{\gamma_0}{\gamma_1}$$

das Compressionsverhältniss ist, welches dem ersten Verdichtungsprocesse entspricht, so ist $\varepsilon_1 v_0$ das Volumen, welches die bewegte comprimirte Luftsäule in demjenigen Zeitpunkte annimmt, wo ihr Gewicht die Grösse von 1 kg erreicht (Fig. 4_b). Die von dem Schwerpunkte des Luftkilogramms bis zu diesem Zeitpunkte zurückgelegte Weglänge ist gleich der Hälfte des Kolbenweges und hat die Grösse:

(3) $$s = \frac{v_0}{2} - \frac{\varepsilon_1 v_0}{2}.$$

Da das Luftkilogramm während dieser Zeit beständig unter Einwirkung der beiden entgegengesetzten äusseren Kräfte p_0 und p_1 sich befand, so ist:

$$(4) \qquad \mathfrak{A} = (p_1 - p_0)\,s = \frac{(p_1 - p_0)(1 - \varepsilon_1)\,v_0}{2}$$

die mechanische Arbeit, welche die äusseren Kräfte verrichtet haben würden, wenn der Schwerpunkt ihren gemeinschaftlichen Angriffspunkt bildete. Wenn mit z die der Geschwindigkeit u entsprechende Fallhöhe bezeichnet wird, so ist:

$$(5) \qquad \frac{1}{g}\cdot\frac{u^2}{2} = z$$

die lebendige Kraft, welche die Masse des Luftkilogramms in jenem Zeitpunkte angenommen hat. Indem man — dem Principe der lebendigen Kraft und dem Gesetze des Schwerpunkts gemäss — die erzeugte lebendige Kraft gleich der verrichteten Arbeit setzt, erhält man die Gleichung:

$$(6) \qquad \frac{(p_1 - p_0)(1 - \varepsilon_1)\,v_0}{2} = z,$$

welcher man mit Benutzung des für v_0 aus Gleichung (1) zu entnehmenden Ausdrucks auch die folgende Form geben kann:

$$(7) \qquad \left(\frac{p_1}{p_0} - 1\right)(1 - \varepsilon_1)\,R\,T_0 = 2z.$$

Wenn mit θ_1 die bei der ersten Compression entstehende Temperaturerhöhung bezeichnet wird, so hat die absolute Temperatur der comprimirten Luftsäule die Grösse:

$$(8) \qquad T_1 = T_0 + \theta_1.$$

Hiernach kann, da die Drucke sich verhalten wie die Producte aus den Dichtigkeiten in die absoluten Temperaturen:

$$(9) \qquad \frac{p_1}{p_0} = \frac{\gamma_1}{\gamma_0}\frac{T_1}{T_0} = \frac{T_0 + \theta_1}{\varepsilon_1\,T_0}$$

gesetzt werden, und wenn man zugleich abkürzungsweise die Verhältnisszahl:

$$(10) \qquad \frac{z}{R\,T_0} = \mu_1$$

setzt, so kann man nunmehr der Gleichung (7) auch die folgende Form geben:

$$(11) \qquad 2\mu_1\,\varepsilon_1 = (1 - \varepsilon_1)\left(1 - \varepsilon_1 + \frac{\theta_1}{T_0}\right).$$

Die von aussen her auf den bewegten Kolben wirkende Kraft p_1 verrichtet während der Compression des ersten Luftkilogramms (nach Fig. 4_b) die Arbeit:

$$(12)\qquad p_1 v_0 (1 - \varepsilon_1) = \frac{p_1}{\varepsilon_1 \gamma_1}(1 - \varepsilon_1) = R(T_0 + \theta_1)\left(\frac{1 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1}\right).$$

Durch diese mechanische Arbeit wird einerseits die in Gleichung (5) angegebene lebendige Kraft, andererseits die der Temperaturerhöhung θ_1 entsprechende Compressionswärme erzeugt. Wenn A das Wärmeäquivalent eines Meterkilogramms, c_v die specifische Wärme der Luft bei constantem Volumen, c_p die specifische Wärme bei constantem Druck und $k = c_p / c_v$ das Verhältniss dieser beiden specifischen Wärmen bedeutet, so kann nach der mechanischen Wärmetheorie:

$$(13)\qquad AR = c_p - c_v = c_v\,(k - 1)$$

gesetzt werden, und für das mechanische Aequivalent der Compressionswärme ergibt sich hiernach der Ausdruck:

$$(14)\qquad \frac{c_v \theta_1}{A} = \frac{c_v R \theta_1}{AR} = \frac{R\theta_1}{k - 1}.$$

Die Anwendung des Grundprincips der mechanischen Wärmetheorie führt also zu der Gleichung:

$$(15)\qquad z + \frac{R\theta_1}{k - 1} = R(T_0 + \theta_1)\left(\frac{1 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1}\right),$$

welcher man nach der in Gleichung (10) eingeführten Bezeichnung auch die folgende Form geben kann:

$$(16)\qquad \mu_1 \varepsilon_1 = 1 - \varepsilon_1 + \frac{\theta_1}{T_0}\left[1 - \varepsilon_1 - \left(\frac{\varepsilon_1}{k - 1}\right)\right],$$

und wenn man dieselbe in dieser Form von Gleichung (11) subtrahirt, so erhält man durch Auflösung der auf solche Weise gefundenen Gleichung für θ_1 den Ausdruck:

$$(17)\qquad \theta_1 = (k - 1)\, T_0\, (\mu_1 + 1 - \varepsilon_1).$$

Indem man diesen Ausdruck nunmehr in Gleichung (11) (oder auch in Gleichung 16) für θ_1 substituirt, findet man für ε_1 den Werth:

$$(18)\qquad \varepsilon_1 = 1 + \frac{\mu_1}{2k}\left[k + 1 \pm \sqrt{(k + 1)^2 + \frac{8k}{\mu_1}}\right].$$

Von den beiden vor dem Wurzelzeichen stehenden Vorzeichen würde das Plus-Zeichen für ε_1 einen Werth liefern,

welcher grösser ist als Eins — entsprechend dem später noch näher zu untersuchenden Falle einer rückläufigen Bewegung des Kolbens, oder dem Falle, in welchem statt der Compression eine Expansion stattfindet. Für den hier zu untersuchenden Fall der Compression gilt das Minus-Zeichen; also ist:

$$(19) \qquad \varepsilon_1 = 1 + \frac{\mu_1}{2k}\left[k + 1 - \sqrt{(k+1)^2 + \frac{8k}{\mu_1}}\right].$$

Wenn die Anfangstemperatur T_0 und die Grösse der constanten Kolbengeschwindigkeit u gegeben sind, so ist nach Gleichung (10) mit dem gegebenen Werthe von μ_1 zugleich die constante Grösse:

$$(20) \qquad a_1 = \sqrt{(k+1)^2 + \frac{8k}{\mu_1}}$$

gegeben, und nach Einführung der durch diese Gleichung definirten neuen Constanten kann man den Gleichungen für μ_1 und ε_1 auch die folgenden Formen geben:

$$(21) \qquad \mu_1 = \frac{8k}{a_1^2 - (k+1)^2},$$

$$(22) \qquad \varepsilon_1 = 1 - \left(\frac{4}{a_1 + k + 1}\right).$$

Die hier für den ersten Verdichtungsprocess gefundenen Gleichungen können, wenn der Index um $n-1$ erhöht — also wenn n statt 1 und $n-1$ statt 0 gesetzt — wird, sofort auf den n-ten Verdichtungsprocess angewendet werden, wovon man sich durch die folgende Betrachtung überzeugen kann.

Indem man die oben für μ_1 und ε_1 gefundenen Ausdrücke in Gleichung (17) substituirt, erhält man die Gleichung:

$$(23) \qquad \frac{\theta_1}{T_0} = \frac{4(k-1)(a_1 + k - 1)}{a_1^2 - (k+1)^2}.$$

Da der Endzustand der ersten den Anfangszustand der zweiten Zustandsänderung bildet, so kann zur Berechnung dieser letzteren die der Gleichung (10) analog gebildete Gleichung:

$$(24) \qquad \mu_2 = \frac{z}{R\,T_1} = \frac{z}{R(T_0 + \theta_1)} = \frac{\mu_1}{1 + \frac{\theta_1}{T_0}}$$

benutzt werden, welcher man nach Substitution des in der vorhergehenden Gleichung gefundenen Ausdrucks mit Be-

nutzung der Gleichung (21) auch die folgende Form geben kann:

(25) $$\mu_2 = \frac{8k}{[a_1 + 2(k-1)]^2 - (k+1)^2}.$$

Indem man hierin $a_1 + 2(k-1) = a_2$ setzt, erhält man alsdann die den Gleichungen (21) und (22) analog gebildeten Gleichungen:

(26) $$\mu_2 = \frac{8k}{a_2^2 - (k+1)^2},$$

(27) $$\varepsilon_2 = 1 - \left(\frac{4}{a_2 + k + 1}\right) = \frac{v_2}{v_1} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2},$$

worauf dann die zur Berechnung der dritten Zustandsänderung erforderliche Bestimmung der Werthe von θ_2 und μ_3 in derselben Weise wie oben die Berechnung der Grössen θ_1 und μ_2 ausgeführt werden kann. Wenn man die Rechnung in dieser Weise fortsetzt, so erhält man für die n-te Zustandsänderung die Gleichungen:

(28) $$\mu_n = \frac{8k}{a_n^2 - (k+1)^2} = \frac{z}{R\,T_{n-1}},$$

(29) $$\varepsilon_n = 1 - \left(\frac{4}{a_n + k + 1}\right),$$

(30) $$a_n = a_1 + 2(n-1)(k-1),$$

welche in Verbindung mit den die Definitionen der Constanten enthaltenden Gleichungen (20), (10), (5) zur Berechnung des Endzustandes für den n-ten Verdichtungsprocess ausreichen, insofern die Grössen p_n, γ_n, T_n nunmehr berechnet werden können aus den Gleichungen:

(31) $$\frac{p_n}{p_0} = \frac{\gamma_n T_n}{\gamma_0 T_0},$$

(32) $$\frac{\gamma_n}{\gamma_0} = \frac{1}{\varepsilon_1} \cdot \frac{1}{\varepsilon_2} \cdot \frac{1}{\varepsilon_3} \cdots \frac{1}{\varepsilon_n},$$

(33) $$T_n = \frac{z}{R\,\mu_{n+1}}, \quad \text{oder:} \quad \frac{T_n}{T_0} = \frac{\mu_1}{\mu_{n+1}}.$$

Bei der obigen Untersuchung wurde vorausgesetzt, dass die Kolbengeschwindigkeit u und mit derselben zugleich die Constante a_1 gegeben war. Wenn statt dessen die Constante:

(34) $$\sigma_1 = \frac{p_1}{p_0}$$

gegeben wäre, so würde die Constante a_1 auf folgende Weise berechnet werden können. Nach Gleichung (9) ist:

$$\sigma_1 \varepsilon_1 = 1 + \frac{\theta_1}{T_0}. \tag{35}$$

Wenn man hierin für die Grössen ε_1 und θ_1 ihre aus den Gleichungen (22) und (23) zu entnehmenden Werthe einsetzt, so erhält man die Gleichung:

$$\sigma_1 \left[1 - \left(\frac{4}{a_1 + k + 1}\right)\right] = 1 + \frac{4(k-1)(a_1 + k - 1)}{a_1{}^2 - (k+1)^2}, \tag{36}$$

aus welcher man für die Constante a_1 den folgenden Ausdruck erhält:

$$\left\{\begin{array}{l} a_1 = 2\left(\frac{\sigma_1 + k - 1}{\sigma_1 - 1}\right) \\ + \sqrt{4\left(\frac{\sigma_1 + k - 1}{\sigma_1 - 1}\right)^2 - \left[\frac{(k+1)^2 - 4(k-1)^2 - \sigma_1 (k+1)(k-3)}{\sigma_1 - 1}\right]}. \end{array}\right. \tag{37}$$

Wenn mit U_1 die Geschwindigkeit bezeichnet wird, mit welcher während des ersten Verdichtungsprocesses die Vorderfläche der comprimirten Luftsäule (oder die Grenzfläche zwischen bewegter und ruhender Luft) fortschreitet, und mit t die Zeit, in welcher der Verdichtungsprocess des ersten Luftkilogramms sich vollzieht, so ist nach Fig. 4_b:

$$ut = (1 - \varepsilon_1) v_0 \text{ und } U_1 t = v_0, \text{ also } U_1 = \frac{u}{1 - \varepsilon_1} \tag{38}$$

zu setzen, und wenn man die Geschwindigkeit jener (die Stossfläche bildenden) Grenzfläche stets als relative Geschwindigkeit in Bezug auf die ruhende oder bewegte Luftmasse auffasst, in welcher dieselbe fortschreitet, so erhält man auf gleiche Weise für den n-ten Verdichtungsprocess die Gleichung:

$$U_n = \frac{u}{1 - \varepsilon_n} = \frac{u}{4}(k + 1 + a_n), \tag{39}$$

welcher man nach Substitution des aus Gleichung (28) für a_n zu entnehmenden Ausdrucks auch die folgende Form geben kann:

$$U_n = \frac{u}{4}\left[k + 1 + \sqrt{(k+1)^2 + \frac{8kRT_{n-1}}{z}}\right]. \tag{40}$$

Die Grösse U_n wird, wie diese Gleichung zeigt, um so kleiner, je kleiner die Grösse $u = \sqrt{2gz}$ ist, und bei abnehmendem Werthe von u nähert sich die Grösse U_n dem festen Grenzwerthe:

(41) $$\lim.\ U_n = \sqrt{k g R T_{n-1}}\,.$$

Die auf der rechten Seite dieser Gleichung stehende Grösse ist der Ausdruck für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallwellen in einer Luftmasse von der absoluten Temperatur T_{n-1}. Aus den obigen Gleichungen ergibt sich also der folgende Satz:

Die relative Geschwindigkeit, mit welcher die Stossfläche in der ruhenden oder bewegten Luft fortschreitet, ist stets grösser, als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Wellenbewegung in derselben sein würde — wie klein auch immer die Compressionsgeschwindigkeit sein möge; folglich kann bei gleichförmiger Compression niemals eine Wellenbewegung in der Luftmasse entstehen.

§ 3. Anwendungen auf specielle Fälle.

Dem Werthe $\mu_1 = 1/(k-1)$ entspricht nach Gl. (20) der Werth $a_1 = 3k - 1$, und für diesen Fall ergeben sich aus den Gleichungen (30), (28), (29) die folgenden zusammengehörigen Werthe:

n	$= 1$	2	3	4	...	n
a_n	$= 3k-1$	$5k-3$	$7k-5$	$9k-7$	...	$(2n+1)k-(2n-1)$
μ_n	$= \dfrac{1}{k-1}$	$\dfrac{k}{(k-1)(3k-1)}$	$\dfrac{k}{(k-1)(6k-3)}$	$\dfrac{k}{(k-1)(10k-6)}$	...	$\dfrac{2k}{n(k-1)[n(k-1)+k+1]}$
ε_n	$= \dfrac{k-1}{k}$	$\dfrac{3(k-1)}{3k-1}$	$\dfrac{2(k-1)}{2k-1}$	$\dfrac{5(k-1)}{5k-3}$	...	$\dfrac{(n+1)(k-1)}{(n+1)k-(n-1)}$
$\dfrac{T_n}{T_{n-1}}$	$= \dfrac{3k-1}{k}$	$\dfrac{6k-3}{3k-1}$	$\dfrac{10k-6}{6k-3}$	$\dfrac{15k-10}{10k-6}$	...	$1+\dfrac{2}{n}\left[\dfrac{k+n(k-1)}{k+1+n(k-1)}\right].$

Für die letzteren drei Grössen erhält man nach Substitution des Werthes:

$$k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{0{,}2375}{0{,}1685}$$

die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten numerischen Werthe:

n	$= 1$	2	3	4	...	100
μ_n	$= 2{,}442$	$1{,}066$	$0{,}6308$	$0{,}4252$	...	$0{,}00159$
ε_n	$= 0{,}2905$	$0{,}3805$	$0{,}4502$	$0{,}5058$	...	$0{,}954$
T_n/T_{n-1}	$= 2{,}2905$	$1{,}6908$	$1{,}4884$	$1{,}3764$	...	$1{,}0195.$

Aus den Gleichungen (31), (32), (33) erhält man hiernach z. B. für die Endzustände der ersten vier Verdichtungsprocesse die Werthe:

n =	1	2	3	4
p_n/p_0 =	7,885	35,022	115,4	314,07
γ_n/γ_0 =	3,442	9,044	20,09	39,73
T_n/T_0 =	2,2905	3,872	5,744	7,905.

Die Wärmemenge, welche einem Luftkilogramm zugeführt werden muss, um die Druckvergrösserung dp und gleichzeitig die Volumenvergrösserung dv hervorzubringen, hat die Grösse:

$$dQ = c_v \left(\frac{dT}{dp}\right) dp + c_p \left(\frac{dT}{dv}\right) dv. \tag{42}$$

Wenn man hierin für die beiden partiellen Differentialquotienten ihre aus der Gleichung $pv = RT$ zu entnehmenden Werthe einsetzt, so erhält man für die entsprechende Entropiezunahme die Gleichung:

$$dE = \frac{dQ}{T} = \frac{c_v v\, dp + c_p p\, dv}{RT}, \tag{43}$$

welcher man nach Substitution des Werthes pv statt RT auch die folgende Form geben kann:

$$dE = c_v \left(\frac{dp}{p} + k\frac{dv}{v}\right), \tag{44}$$ oder:

$$dE = d[c_v \log(pv^k)]. \tag{45}$$

Durch Integration dieser letzteren Gleichung erhält man für die bis zum Ende des $n$ten Verdichtungsprocesses stattfindende Entropiezunahme den Ausdruck:

$$E_n - E_0 = c_v \log\left(\frac{p_n}{p_0} \cdot \frac{v_n^k}{v_0^k}\right), \tag{46}$$

welchen man mit Benutzung des Poisson'schen Gesetzes auch die folgende Form geben kann:

$$E_n - E_0 = c_v \log\left[\frac{T_n}{T_0}\left(\frac{\gamma_0}{\gamma_n}\right)^{k-1}\right]. \tag{47}$$

Für den oben als Beispiel gewählten Fall ergeben sich aus dieser Gleichung die folgenden Zahlenwerthe:

n =	1	2	3	4
$E_n - E_0$ =	0,0544	0,0762	0,0876	0,0943.

Die adiabatische oder isentropische Zustandsänderung würde nach dem Poisson'schen Gesetze der Bedingungsgleichung:

(48) $p v^k = \text{Const.}$ oder $\frac{T_n}{T_0}\left(\frac{\gamma_0}{\gamma_n}\right)^{k-1} = \text{Const.}$

entsprechen. Bei der hier untersuchten gleichförmigen Compression dagegen erleidet die Luftmasse eine Reihe von Zustandsänderungen, bei welchen ihr Entropiewerth jedesmal sprungweise zunimmt, und die demselben entsprechende isentropische Curve immer weiter von der dem ursprünglichen Werthe entsprechenden sich entfernt.

Eine in aller Strenge adiabatische oder isentropische Zustandsänderung der Luftsäule würde nur dann stattfinden, wenn entweder die Geschwindigkeit des Kolbens unendlich klein wäre, oder wenn die Luftsäule durch bewegliche unendlich dünne Platten in unendlich dünne Schichten getheilt wäre, und wenn diese Platten dem ruhenden Ende der Säule mit constanten — ihren Abständen von demselben proportionalen — Geschwindigkeiten sich näherten. Die isentropische Zustandsänderung repräsentirt demnach einen idealen Fall, welcher zwar annäherungsweise, nie aber mit mathematischer Strenge verwirklicht werden kann. Mit demselben Rechte, wie z. B. behauptet werden darf, dass es in der Wirklichkeit keinen vollkommen elastischen Stoss oder kein mathematisches Pendel gibt, darf daher auch behauptet werden: dass in Wirklichkeit keine isentropische Zustandsänderungen vorkommen.

Der Werth $n = 2$ entspricht — wie überhaupt jeder gerade Zahlenwerth der Indexnummer n — einem Ruhezustande der Luftsäule, und zwar, wie oben gezeigt, einem Zustande, bei welchem die Entropie der Luftmasse einen grösseren Werth hat, als beim Anfangszustande. Denkt man sich auf den zweiten Verdichtungsprocess eine adiabatische Wiederausdehnung folgend und diese Ausdehnung so weit fortgesetzt, bis der Druck wieder auf die Anfangsgrösse p_0 (unter welcher man sich beispielsweise die Grösse des atmosphärischen Druckes denken kann) abgenommen hat, so ergibt sich: dass durch jene vorher eingetretene Entropiezunahme im Sinne der Mechanik stets ein Arbeitsverlust bedingt wird, insofern die von dem Luftdrucke bei der Wiederausdehnung verrichtete Arbeit kleiner ist, als die vorher bei der Compression auf die Luftmasse übertragene Arbeit.

Da während der gleichförmigen Compression bis zum Ende des zweiten Verdichtungsprocesses die von aussen her auf den bewegten Kolben wirkende Kraft ihre Grösse $p_1 = \sigma_1 p_0$ unverändert beibehielt, so hat die während dieser Compression auf die Luftmasse (pro Kilogramm) übertragene Arbeit die Grösse:

(49) $$\mathfrak{A} = \sigma_1 p_0 v_0 (1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2) = \sigma_1 R T_0 (1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2).$$

Wenn mit T_0' die Grösse bezeichnet wird, bis zu welcher die absolute Temperatur bei der nachher folgenden adiabatischen Ausdehnung abnimmt, so ist:

(50) $$\mathfrak{A}' = \frac{c_v (T_2 - T_0')}{A}$$

die Arbeit, welche der Luftdruck bei dieser Expansion (pro Massenkilogramm) verrichtet. Nach den Gleichungen (13) und (48) kann man statt dessen auch setzen:

(51) $$\mathfrak{A}' = \frac{R T_2}{(k-1)} \left[1 - \left(\frac{p_0}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right].$$

Mit Benutzung der obigen Tabellen erhält man aus den Gleichungen (49) und (51) die folgenden Werthe:

(52) $$\mathfrak{A} = 7{,}013\, R T_0, \quad \mathfrak{A}' = 6{,}09\, R T_0, \quad \frac{\mathfrak{A} - \mathfrak{A}'}{\mathfrak{A}} = 0{,}13156.$$

Von der auf die Luftmasse übertragenen Arbeit sind also etwa 13 Proc. im Sinne der Mechanik als verloren zu betrachten, insofern das Aequivalent dieser Arbeit, nämlich die zu gewinnende Wärmequantität:

(53) $$\mathfrak{A} = c_v (T_0' - T_0)$$

vom Standpunkte der Mechanik aus nicht als Ersatz zu betrachten ist — ebensowenig wie z. B. bei dem unelastischen Stosse die erzeugte Wärme als Ersatz für die verlorene lebendige Kraft in Rechnung gebracht zu werden pflegt.

Ein noch grösserer Werth würde für diesen Arbeitsverlust sich ergeben, wenn die gleichförmige Compression schon in einem früheren Zeitpunkte unterbrochen worden wäre — zu derjenigen Zeit nämlich, als die der Luftmasse ertheilte lebendige Kraft gerade ausgereicht haben würde, um bei nachheriger Umwandlung in Wärme einen Druck

hervorzubringen, welcher dem äusseren Drucke $p_1 = \sigma_1 p_0$ das Gleichgewicht hält. Wenn mit ε das in jenem Zeitpunkte eingetretene Compressionsverhältniss bezeichnet wird, so ist:

$$\mathfrak{A} = \sigma_1 p_0 v_0 (1 - \varepsilon) = \sigma_1 R T_0 (1 - \varepsilon) \tag{54}$$

die mechanische Arbeit, welche bis dahin durch den äusseren Druck auf die Luftmasse (pro Kilogramm) übertragen wurde, und wenn mit T die Grösse bezeichnet wird, bis zu welcher die absolute Temperatur infolge der Umwandlung dieser Arbeit in Wärme zunimmt, so ist:

$$T = T_0 + \frac{A \sigma_1 R T_0 (1 - \varepsilon)}{c_v} = T_0 [1 + (k - 1) \sigma_1 (1 - \varepsilon)]. \tag{55}$$

Da dieser Temperaturwerth dem Drucke $\sigma_1 p_0$ und dem Volumen εv_0 entspricht, so ist nach der Mariotte-Gay-Lussac'schen Gleichung:

$$T = \frac{\sigma_1 p_0 \varepsilon v_0}{R} = \sigma_1 \varepsilon T_0. \tag{56}$$

Durch Gleichsetzung dieser beiden Ausdrücke erhält man eine Gleichung, welche für ε aufgelöst die folgende Form annimmt:

$$\varepsilon = \frac{1 + \sigma_1 (k - 1)}{\sigma_1 k}. \tag{57}$$

Nach Gl. (54) hat also die vom äusseren Drucke auf die Luftmasse übertragene Arbeit die Grösse:

$$\mathfrak{A} = R T_0 \left(\frac{\sigma_1 - 1}{k}\right) = 4{,}885\, R T_0. \tag{58}$$

Wenn mit T_0'' die Grösse bezeichnet wird, bis zu welcher bei der nachher folgenden adiabatischen Ausdehnung die absolute Temperatur abnimmt, während der Druck von p_1 bis auf p_0 abnimmt, so ist:

$$\mathfrak{A}' = \frac{c_v (T - T_0'')}{A} \tag{59}$$

die mechanische Arbeit, welche hierbei vom Luftdrucke auf den Kolben übertragen wird. Nach Gl. (48) und Gl. (13) kann man statt dessen auch setzen:

$$\mathfrak{A}' = \frac{R T}{(k - 1)} \left[1 - \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]. \tag{60}$$

Mit Benutzung der oben für T und ε gefundenen Ausdrücke erhält man hiernach die Gleichung:

$$(61)\quad \mathfrak{A}' = RT_0\left[\frac{1+\sigma_1(k-1)}{k(k-1)}\right]\left[1-\left(\frac{1}{\sigma_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] = 3{,}305\,RT_0.$$

Das Verhältniss der verlorenen Arbeit zu der Compressionsarbeit hat also in diesem Falle die Grösse:

$$(62)\quad \frac{\mathfrak{A}-\mathfrak{A}'}{\mathfrak{A}} = 0{,}3233.$$

Der Arbeitsverlust beträgt also mehr als 32 Proc., und nach Gl. (47) hat die Entropie zugenommen um die Grösse:

$$(63)\quad E - E_0 = 0{,}11757.$$

Dem Werthe $\sigma_1 = \infty$ entspricht nach Gl. (37) der Werth $a_1 = k+1$, und nach Gl. (21) der Werth $\mu_1 = \infty$. Für diesen Fall erhält man auf dieselbe Weise wie oben die nachfolgenden zusammengehörigen Werthe:

n	=	1	2	3	4	...	n
a_n	=	$k+1$	$3k-1$	$5k-3$	$7k-5$	...	$(2n-1)k-(2n-3)$
μ_n	=	∞	$\frac{1}{k-1}$	$\frac{k}{(k-1)(3k-1)}$	$\frac{k}{(k-1)(6k-3)}$	...	$\frac{2k}{(n-1)(k-1)[2+n(k-1)]}$
ε_n	=	$\frac{k-1}{k+1}$	$\frac{k-1}{k}$	$\frac{3(k-1)}{3k-1}$	$\frac{2(k-1)}{2k-1}$	...	$\frac{n(k-1)}{2+n(k-1)}$
$\frac{T_n}{T_{n-1}}$	=	∞	$\frac{3k-1}{k}$	$\frac{6k-3}{3k-1}$	$\frac{10k-6}{6k-3}$	...	$1+\left(\frac{2}{n-1}\right)\left[\frac{n(k-1)+1}{n(k-1)+2}\right]$.

Eine Vergleichung der für den vorigen Fall berechneten Tabelle mit dieser letzteren zeigt, dass eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen beiden stattfinden würde, wenn der Index n entweder bei der ersteren um Eins erniedrigt oder bei der letzteren um Eins erhöht würde. Bei endlicher Grösse der Kolbengeschwindigkeit u würde nach Gl. (10) dem Werthe $\mu_1 = \infty$ der Werth $T_0 = 0$ entsprechen, und für diesen Fall würden am Ende des ersten Verdichtungsprocesses sowohl der Druck als auch die Temperatur endliche Werthe annehmen. Wenn also der diesen Werthen entsprechende Zustand als Anfangszustand gewählt würde für die dem vorigen Falle entsprechende Reihe von Zustandsänderungen, so würde hinsichtlich aller später folgenden Zustände eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen diesen beiden Fällen stattfinden — abgesehen von dem Unterschiede, dass einem und demselben Zustande in dem einen Falle der Ruhezu-

stand, in dem anderen der gleichförmige Bewegungszustand entspricht.

Indem man die Rechnung auf dieselbe Weise wie oben fortsetzt, findet man für die ersten sechs Zustandsänderungen die folgenden Zahlenwerthe:

$n =$	1	2	3	4	5	6
$\mu_n =$	∞	2,442	1,066	0,6308	0,4252	0,3089
$\varepsilon_n =$	0,17	0,2905	0,3805	0,4502	0,5058	0,5513
$T_n / T_{n-1} =$	∞	2,2905	1,6903	1,4834	1,3764	1,3125
$\gamma_n/\gamma_0 =$	5,884	20,25	53,21	118,2	233,6	423,65
$T_n/z =$	0,014	0,032	0,0542	0,0804	0,1106	0,1452
$p_n/\gamma_0 z =$	2,41	19,0	84,3	277,9	756,2	1800.

Wenn die Anfangstemperatur T_0 von Null verschieden war, so entspricht (nach Gl. 10) dem hier angenommenen Falle $\mu_1 = \infty$ eine unendlich grosse Kolbengeschwindigkeit, folglich auch ein unendlich grosser Werth der auf den Kolben wirkenden Kraft p_1, welche nach der oben mit Bezug auf Fig. 4 gegebenen Erklärung während der ersten beiden Verdichtungsprocesse constant bleibt. Da im Augenblicke der Beendigung des zweiten Verdichtungsprocesses der innere Druck der comprimirten (und gleichzeitig zur Ruhe gelangten) Luftmasse grösser ist als der äussere Druck p_1, so würde bei fernerem Constantbleiben des letzteren eine Umkehr des Kolbens eintreten, und nach Gl. (57) erhält man für dasjenige Compressionsverhältniss, bei welchem nachher Gleichgewicht zwischen innerem und äusseren Drucke eintreten würde, mit Benutzung des abgerundeten Zahlenwerthes $k = 1,4$, indem man $\sigma_1 = \infty$ setzt, den Werth:

$$\text{(64)} \qquad \lim. \varepsilon = \frac{k-1}{k} = \frac{2}{7}.$$

Nach der dem Buchstaben ε in Gl. (57) beigelegten Bedeutung ergibt sich hieraus der folgende Satz:

Durch eine constante Kraft kann eine Luftmasse auf die Dauer niemals weiter comprimirt werden, als bis auf zwei Siebentel des ursprünglichen Volumens.

Mit Benutzung der aus obiger Tabelle zu entnehmenden abgerundeten Zahlenwerthe $\gamma_1 = 6\gamma_0$ und $\gamma_2 = 20\gamma_0$ kann man für diesen Fall ferner die folgenden beiden Sätze ableiten:

Wenn in einem mit Luft gefüllten offenen Rohre ein Kolben mit unendlich grosser constanter Geschwindigkeit sich bewegt, so wird die vor dem Kolben befindliche Luft stets auf das Sechsfache ihrer ursprünglichen Dichtigkeit comprimirt.

Wenn auf den Kolben einer Compressionspumpe eine constante unendlich grosse Kraft wirkt, so erreicht die Dichtigkeit der comprimirten Luft im Augenblicke der Umkehr des Kolbens, stets das Zwanzigfache ihrer ursprünglichen Grösse.

Dieselben Vorgänge würden bei endlicher Grösse der Kolbengeschwindigkeit, resp. der auf den Kolben wirkenden Kraft stattfinden, wenn die Anfangstemperatur $T_0 = 0$ war.

§ 4. Anwendungen auf tropfbar flüssige und feste Körper.

Die Gl. (6) würde in Bezug auf den in Fig. 4 dargestellten Fall auch dann noch ihre Gültigkeit behalten, wenn eine Wassersäule statt der Luftsäule zwischen den beiden Kolben sich befände. Für diesen Fall würde die Gl. (15) zu ersetzen sein durch die Gleichung:

$$\frac{p_1 - p_0}{E} = 1 - \varepsilon_1, \tag{65}$$

in welcher E den Elasticitätscoëfficienten bedeutet oder den reciproken Werth der durch eine Druckvergrösserung von 1 kg pro Flächeneinheit hervorgebrachten Verkürzung der Wassersäule pro Längeneinheit. Indem man wieder $\gamma_0 v_0 = 1$ setzt, erhält man aus den beiden Gleichungen (6) und (65) die Werthe:

$$p_1 - p_0 = \sqrt{2 E \gamma_0 z} = u \sqrt{\frac{E \gamma_0}{g}}, \tag{66}$$

$$1 - \varepsilon_1 = \sqrt{\frac{2 \gamma_0 z}{E}} = u \sqrt{\frac{\gamma_0}{E g}}. \tag{67}$$

Nach Gl. (38) hat die Geschwindigkeit, mit welcher die Grenzfläche zwischen ruhender und bewegter Masse fortschreitet, die Grösse:

$$U_1 = \frac{u}{1 - \varepsilon_1} = \sqrt{\frac{E g}{\gamma_0}}. \tag{68}$$

Hierin kann annäherungsweise $E = 200\,000\,000$ und $\gamma_0 = 1000$ kg gesetzt werden; man erhält dann aus der letzteren Gleichung den abgerundeten Werth $U_1 = 1400$ m, und wenn der Anfangsdruck $p_0 = 0$ war, so entspricht nach Gl. (66)

der Kolbengeschwindigkeit $u = 1$ m der Druck $p_1 = 140000$ kg, also ein Druck von 14 Atmosphären. Da für kleine Druckänderungen die Grössen γ_0 und E annäherungsweise als constante Grössen behandelt werden dürfen, so würde man annäherungsweise die obigen Gleichungen auch auf die bei Fortsetzung der gleichförmigen Kolbenbewegung stattfindenden nächstfolgenden Zustandsänderungen anwenden dürfen, indem man den Endzustand der vorigen als Anfangszustand für die neue Zustandsänderung annimmt.

Wenn z. B. die Länge der Wassersäule anfangs gleich 70 000 m war (Entfernung der Stadt Aachen von der Stadt Köln), so würde in dem Augenblicke, wo der Kolben anfängt, mit der Geschwindigkeit von 1 m pro Secunde sich zu bewegen, zunächst in der vor dem Kolben befindlichen Wassermasse ein Druck von 14 Atmosphären entstehen. Dieser Druck würde nach Ablauf von 50 Secunden das jenseitige Ende erreichen und sich dort verdoppeln. Der auf 28 Atmosphären gestiegene Druck würde nach Ablauf von nahezu abermals 50 Secunden, also in dem Augenblicke, wo der Kolben eine Weglänge von etwa 100 m zurückgelegt hatte, den letzteren erreichen und hier sprungweise bis auf 42 Atmosphären zunehmen etc.

Bei entsprechender Aenderung der numerischen Constanten würde man in derselben Weise auch die in einem festen elastischen Körper unter gleichen Umständen eintretenden Zustandsänderungen berechnen können. So z. B. würde man für Schmiedeeisen mit Benutzung der abgerundeten Zahlenwerthe $\gamma_0 = 8000$ kg und $E = 20\,000$ Mill. unter gleichen Voraussetzungen die Werthe $U_1 = 5000$ m und $p_1 = 4$ Mill. kg erhalten. Die Zeit, in welcher die Druckzunahme die Länge der Säule durchläuft, würde also in diesem Falle etwa 14 Secunden betragen, und bei jedem Dichtigkeitswechsel würde die Druckspannung pro Quadratmillimeter des Querschnittes um 4 kg zunehmen.

Die obigen Gleichungen würden für feste elastische Körper auch dann noch ihre Gültigkeit behalten, wenn die Spannungen p_0 und p_1 Zugspannungen wären statt Druckspannungen. Wenn also z. B. bei einem schmiedeeisernen Drahte von 70 000 m Länge das eine Ende an einem festen

Punkte, das andere Ende an einer Locomotive befestigt wäre, welche mit einer Geschwindigkeit von 1 m pro Secunde sich bewegt, so würde der Draht stets aus zwei Theilen bestehen, von denen der eine im Ruhezustande sich befindet, während der andere mit der constanten Geschwindigkeit von 1 m pro Secunde fortschreitet. Die Grenze zwischen dem ruhenden und dem bewegten Theile läuft dabei mit einer Geschwindigkeit von 5000 m in je 14 Secunden von einem Ende zum anderen, und jedesmal, wenn dieselbe einen der beiden Endpunkte erreicht, wächst die Spannung sprungweise um 4 kg pro Quadratmillimeter. In dem Augenblicke, wo jene Grenzfläche zum ersten mal die Länge des Drahtes durchlaufen hat, wächst diese Spannung von 4 bis 8 kg, während die auf das Vorderende übertragene Zugkraft ihre ursprüngliche Grösse von 4 kg pro Quadratmillimeter noch beibehalten hat. Hierdurch erklärt sich die bekannte Erscheinung, dass es leichter ist, einen langen Faden zu zerreissen, als einen kurzen. Bei dem ersteren reicht eine Zugkraft schon aus, welche halb so gross ist, als die Zugfestigkeit des Fadens, während bei dem kurzen Faden die zerreissende Kraft nahezu gleich der Zugfestigkeit selbst ist.

§ 5. Zustandsänderung der Luft bei gleichförmiger Expansion.

Wenn man in Gleichung (18) das Plus-Zeichen statt des Minus-Zeichens vor dem Wurzelausdrucke gelten lässt, so erhält man die Gleichung:

$$(69) \qquad \varepsilon_1 = 1 + \frac{\mu_1}{2k}\left[k + 1 + \sqrt{(k+1)^2 + \frac{8k}{\mu_1}}\right].$$

Diese letztere Gleichung liefert für ε_1 einen Werth, welcher grösser ist als Eins und gilt — wie in § 2 bereits erwähnt wurde — für den Fall der rückläufigen Rewegung des Kolbens, also für den Fall, in welchem $p_1 < p_0$ ist, und infolge dessen eine Expansion statt der Compression stattfindet. Statt der Gleichung (22) erhält man für diesen Fall die Gleichung:

$$(70) \qquad \varepsilon_1 = 1 + \frac{4}{a_1 - (k+1)},$$

und wenn man mit diesem abgeänderten Werthe von ε_1 die Rechnung in derselben Weise wie oben fortsetzt, so erhält

man die den Gleichungen (28), (29), (30) analog gebildeten allgemeinen Gleichungen:

$$(71)\qquad \mu_n = \frac{8k}{a_n^2 - (k+1)^2} = \frac{z}{R\,T_{n-1}},$$

$$(72)\qquad \varepsilon_n = 1 + \frac{4}{a_n - (k+1)},$$

$$(73)\qquad a_n = a_1 - 2(n-1)(k-1).$$

Für die einem gegebenen Werthe der Verhältnisszahl $\sigma = p_1/p_0$ entsprechende Grösse von a_1 erhält man ferner statt der Gleichung (37) die folgende Gleichung:

$$(74)\quad a_1 = 2\left(\frac{\sigma_1 + k - 1}{1 - \sigma_1}\right) + \sqrt{4\left(\frac{\sigma_1 + k - 1}{1 - \sigma_1}\right)^2 + \frac{(k+1)^2 - 4(k-1)^2 - \sigma_1(k+1)(k-3)}{1 - \sigma_1}}.$$

Der Werth $\sigma_1 = 0$ entspricht dem Falle, in welchem der äussere Druck plötzlich bis auf die Grösse Null abnimmt. Für diesen Fall wird nach der letzteren Gleichung:

$$(75)\qquad a_1 = 3k - 1,$$

und nach Gleichung (70) entspricht diesem Werthe das Ausdehnungsverhältniss:

$$(76)\qquad \varepsilon_1 = \frac{k+1}{k-1}.$$

Mit Benutzung des abgerundeten Zahlenwerthes $k = 1{,}4$ erhält man hieraus den folgenden Satz:

Bei plötzlichem Verschwinden des äusseren Drucks dehnt sich die Luftsäule stets auf das Sechsfache ihres Volumens aus — wie gross auch immer der Druck und die Temperatur derselben vorher waren.

Mit Benutzung des in Gleichung (75) für a_1 gefundenen Ausdrucks erhält man ferner aus den Gleichungen (71) und (73) für diesen Fall die Werthe:

$$(77)\qquad \mu_1 = \frac{1}{k-1} = \frac{z}{R\,T_0},$$

$$(78)\qquad \mu_2 = \infty = \frac{z}{R\,T_1}.$$

Die letztere Gleichung zeigt, dass $T_1 = 0$ wird, und die vorletzte Gleichung, nach welcher die Grösse z das mechanische Aequivalent der ursprünglich vorhandenen inneren Wärme darstellt, zeigt, dass die letztere ganz in lebendige

Kraft umgewandelt wird — entsprechend (nach Gleichung 5) der Geschwindigkeit:

(79) $$u = \sqrt{\frac{2\,g\,R\,T_0}{k-1}}.$$

In Bezug auf den in Fig. 5_a und 5_b dargestellten Vorgang ergibt sich hieraus der folgende Satz:

Bei plötzlichem Verschwinden des Kolbendrucks nimmt die zwischen der Bodenwand des cylindrischen Rohres und dem Kolben befindliche Luftsäule bei sechsfacher Volumenvergrösserung eine fortschreitende Bewegung, und zwar die ihrer inneren Wärme entsprechende lebendige Kraft an, wobei zwischen der Luftsäule und der Bodenwand ein luftleerer Raum sich bildet.

Da $T_1 = 0$ ist, so wird nach dem am Schlusse des § 3 gefundenen Satze bei dem nachherigen Stosse der Luftsäule gegen die am jenseitigen Ende befindliche Bodenwand wieder eine Versechsfachung der Dichtigkeit eintreten, das Volumen also wieder die ursprüngliche Grösse v_0 annehmen (Fig. 5_c). Hierauf folgt dann bei sechsfacher Wiederausdehnung die in Fig. 5_d dargestellte rückläufige Bewegung, und in dieser Weise würde die Luftsäule fortfahren, zwischen den beiden Bodenwänden hin und her zu schwingen, wenn die in § 1 gemachten Voraussetzungen in aller Strenge erfüllt wären. Für die Geschwindigkeit dieser Bewegung würde man aus Gleichung (79), indem man beispielsweise $T_0 = 273^0$ setzt, den Werth $u = 618$ m erhalten.

Auf ähnliche Weise überzeugt man sich, dass bei plötzlichem Verschwinden der an den beiden Endflächen wirkenden Drucke die beiden Hälften der in Fig. 6_a dargestellten Luftsäule voneinander sich trennen und in derselben Weise wie beim vorigen Falle hin und her schwingen würden, wobei jede von den beiden Hälften abwechselnd gegen die Bodenwand und gegen die andere Hälfte stösst.

Denkt man sich eine unendlich grosse Anzahl von Röhren in der Weise zusammengestellt, dass die Axen derselben strahlenartig von einem festen Punkte ausgehen, so ergibt sich aus dem Vorigen, dass die in diesen Röhren befindlichen Luftsäulen bei sechsfacher Volumenvergrösserung nach allen Richtungen hin entweichen würden, wenn die an

den äusseren Endflächen wirkenden Drucke plötzlich authörten zu wirken. In Bezug auf eine kugelförmige Luftmasse ergibt sich hieraus der folgende Satz:

Im leeren Raume würde eine kugelförmige Luftmasse, vom äusseren Drucke plötzlich befreit, bei sechsfacher Volumenvergrösserung in eine Hohlkugel von wachsendem Halbmesser übergehen, wobei im Inneren ein luftleerer Raum sich bildet.

Einem Werthe $\sigma_1 > 0$ entspricht nach Gleichung (74) ein Werth $a_1 > 3k - 1$, und da von einem negativen Werthe der Verhältnisszahl σ_1 nicht die Rede sein kann, so ist der dem Werthe $\sigma_1 = 0$ entsprechende Werth $a_1 = 3k - 1$ der kleinste Werth, den die Grösse a_1 überhaupt annehmen kann, ohne dass die Berührung zwischen dem Kolben und dem Vorderende der Luftsäule aufhört. Hieraus folgt, dass die in den Gleichungen (77) und (79) gefundenen Ausdrücke die grössten Werthe darstellen, welche die Grössen μ_1 und u überhaupt annehmen können — so weit die Grösse u gedeutet wird als diejenige Geschwindigkeit, welche das Vorderende der Luftsäule annimmt.

Dem Werthe $a_1 = 5k - 3$ entsprechen nach Gleichung (73) die Werthe $a_2 = 3k - 1$ und $a_3 = k + 1$. Für diesen Fall wird also nach Gleichung (71):

(80) $$\mu_1 = \frac{k}{(k-1)(3k-1)} = \frac{z}{RT_0},$$

(81) $$\mu_2 = \frac{1}{k-1} = \frac{z}{RT_1},$$

(82) $$\mu_3 = \infty = \frac{z}{RT_2}.$$

Die letztere Gleichung zeigt, dass $T_2 = 0$ wird, und da am Ende der zweiten Zustandsänderung die ganze Luftsäule im Ruhezustande sich befindet, so wird dieser Ruhezustand fortdauern, während der Kolben seine nach aussen gerichtete Bewegung fortsetzt. Aus Gleichung (72) erhält man ferner für diesen Fall die Werthe:

(83) $$\varepsilon_1 = \frac{k}{k-1} = \frac{\gamma_0}{\gamma_1},$$

(84) $$\varepsilon_1 = \frac{k+1}{k-1} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2},$$

(85) $$\frac{\gamma_0}{\gamma_2} = \frac{k(k+1)}{(k-1)^2} = 20,25.$$

Mit Benutzung des aus letzterer Gleichung zu entnehmenden abgerundeten Zahlenwerthes $v_2 = 20 . v_0$ erhält man hiernach in Bezug auf den in Fig. 7 dargestellten Vorgang den folgenden Satz:

Wenn die Kolbengeschwindigkeit einen gewissen Grenzwerth überschreitet, so dehnt sich die Luftsäule zunächst auf das Zwanzigfache ihres ursprünglichen Volumens aus und hört bei diesem Volumen auf, dem Kolben zu folgen, wobei zwischen der nunmehr zur Ruhe gelangten Luftsäule und dem Kolben ein luftleerer Raum sich bildet.

Für diesen Grenzwerth der Kolbengeschwindigkeit erhält man aus Gleichung (80), indem man beispielsweise wieder $T_0 = 273^0$ setzt, den Werth $u = 408,7$ m.

Wenn man $a_1 = 11k - 9$ setzt, so ergeben sich aus den Gleichungen (71), (72), (73) die in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Werthe:

$n =$	1	2	3	4
$a_n =$	$11k-9$	$9k-7$	$7k-5$	$5k-3$
$\mu_n =$	$\frac{k}{(15k-10)(k-1)}$	$\frac{k}{(10k-6)(k-1)}$	$\frac{k}{(6k-3)(k-1)}$	$\frac{k}{(3k-1)(k-1)}$
$\varepsilon_n =$	$\frac{5k-3}{5(k-1)}$	$\frac{2k-1}{2(k-1)}$	$\frac{3k-1}{3(k-1)}$	$\frac{k}{k-1}$
$\frac{T_n}{T_{n-1}} =$	$\frac{10k-6}{15k-10}$	$\frac{6k-3}{10k-6}$	$\frac{3k-1}{6k-3}$	$\frac{k}{3k-1}$.

Eine Vergleichung dieser Tabelle mit der ersten Tabelle des § 3 zeigt, dass die Luftsäule dieselben vier Zustandsänderungen, welche während der in § 3 berechneten gleichförmigen Compression stattfanden, bei gleichförmiger Expansion rückwärts durchlaufen würde, wenn der Zustand, in welchem die Luftsäule am Ende des vierten Verdichtungsprocesses sich befand, den Anfangszustand für den ersten der vier aufeinander folgenden Ausdehnungsprocesse bildete. Am Ende des vierten Ausdehnungsprocesses befindet sich also die Luftmasse wieder in demselben Zustande, wie zu Anfang des ersten der vier aufeinander folgenden Verdichtungsprocesse. Da ferner — wie die vierte Tabelle des § 3 zeigt — mit jedem der vier Verdichtungsprocesse eine Zunahme der Entropie verbunden war, so ergibt sich hieraus zugleich der folgende Satz:

Bei gleichförmiger Expansion durchläuft die Luftmasse eine Reihe von Zustandsänderungen, von denen jede einzelne mit einer Abnahme der Entropie verbunden ist.

Bei gleichförmiger Compression musste die auf den bewegten Kolben wirkende Kraft während der ersten beiden Verdichtungsprocesse den constanten Werth p_1 beibehalten und dann sprungweise von p_1 bis auf p_3 zunehmen, wenn der Kolben seine gleichförmige Bewegung fortsetzen sollte. Wenn statt dessen jene Kraft ihren constanten Werth p_1 auch nach Beendigung des zweiten Verdichtungsprocesses noch beibehält, so findet eine Umkehr des Kolbens statt, weil der innere Druck p_2 grösser als p_1 ist. Bei dieser Rückkehr des Kolbens wird die Luftmasse genau dieselben Zustandsänderungen, welche während der ersten beiden Verdichtungsprocesse stattfanden, wieder rückwärts durchlaufen, und am Ende des Rückganges befindet sich die Luftmasse wieder in demselben Zustande, wie beim Beginn des ersten Verdichtungsprocesses, worauf dann bei fernerem Constantbleiben der Kraft p_1 derselbe Vorgang sich wiederholen wird in der Weise, dass der Kolben Schwingungen ausführt zwischen seiner Anfangslage und einer anderen Lage, welche von der Grösse der Kraft p_1 abhängt. Da für $p_1 = \infty$ in § 3 der (abgerundete) Werth $\gamma_2 = 20 . \gamma_0$ (genauer $20{,}25 . \gamma_0$) gefunden wurde, so ergibt sich hieraus der folgende Satz:

Wenn auf den Kolben einer Compressionspumpe eine constante unendlich grosse Druckkraft wirkt, so wird derselbe mit unendlich grosser Geschwindigkeit hin und her schwingen in solcher Weise, dass die Luftsäule bei jedem Hingange des Kolbens auf den zwanzigsten Theil ihrer ursprünglichen Länge verkürzt wird und bei jedem Rückgange ihre ursprüngliche Länge wieder annimmt.

Für die Geschwindigkeit U_1, mit welcher die Grenzfläche zwischen ruhender und bewegter Luft fortschreitet, erhält man aus Gleichung (38), indem man $-u$ statt $+u$ setzt und nachher für ε_1 den aus Gleichung (70) zu entnehmenden Werth substituirt, die Gleichung:

$$(86) \qquad U_1 = \frac{u}{\varepsilon_1 - 1} = \frac{u}{4}\left[a_1 - (k+1)\right].$$

Da $a_1 = 3k - 1$ der kleinste Werth ist, den die Grösse

a_1 annehmen kann, wenn die Grösse u gedeutet wird als diejenige Geschwindigkeit, mit welcher das Vorderende der Luftsäule sich bewegt, so ist:

$$\left(\frac{U_1}{u}\right)_{\min} = \frac{k-1}{2} \tag{87}$$

der kleinste Werth, den die Verhältnisszahl U_1/u annehmen kann. Der Anfangstemperatur $T_0 = 273^0$ entspricht nach Gleichung (79) bei plötzlichem Verschwinden des äusseren Drucks der Werth $u = 618$ m. Für diesen Fall wird also $U_1 = 126{,}5$ m. Da die (der Grösse $\sqrt{T_0}$ ebenfalls proportionale) Schallgeschwindigkeit bei obiger Temperatur etwa 332 m beträgt, so ergibt sich hieraus der folgende Satz:

Bei plötzlichem Aufhören des äusseren Drucks pflanzt sich die Druckabnahme längs der Luftsäule mit einer Geschwindigkeit fort, welche nur etwa 38 Procent von der Schallgeschwindigkeit beträgt.

Der Gleichung (86) kann man mit Benutzung der Gleichungen (20) und (10) auch die folgende Form geben:

$$U_1 = \frac{u}{4}\left[\sqrt{(k+1)^2 + \frac{8kRT_0}{Z}} - (k+1)\right]. \tag{88}$$

Diese Grösse nähert sich bei abnehmendem Werth der Grösse $u = \sqrt{2gz}$ dem festen Grenzwerthe:

$$\lim. U_1 = \sqrt{kgRT_0}, \tag{89}$$

welcher zugleich die Grösse der Schallgeschwindigkeit bei der Temperatur T_0 darstellt. Da dem verschwindend kleinen Werthe von u eine verschwindend kleine Druckabnahme entspricht, so ergibt sich aus der letzteren Gleichung der folgende Satz:

Die Geschwindigkeit, mit welcher das gänzliche Verschwinden des Drucks sich fortpflanzt, beträgt nur etwa 38 Proc. von derjenigen Geschwindigkeit, mit welcher eine unendlich kleine Druckabnahme sich fortpflanzt.

IV. *Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz;* *von Friedrich Paschen aus Schwerin i./M.*

(Aus dem physikal. Institut der Univ. Strassburg. Dissertation, bearbeitet vom Herrn Verfasser.)

(Hierzu Taf. I Fig. 1—8.)

Die Untersuchungen über diesen Gegenstand haben entweder in der Messung der unter gegebenen Verhältnissen zur disruptiven Entladung nöthigen Electricitätsmengen oder der Potentialdifferenz zwischen den Electroden im Augenblicke des Funkenüberganges bestanden. Bezüglich dieser Arbeiten verweise ich auf: „Wiedemann, Lehre von der Electricität." IV. 2. S. 649—663, an welcher Stelle sich eine kritische Uebersicht über alle diese Untersuchungen findet mit Ausnahme einer in neuester Zeit erschienenen von G. A. Liebig.[1]) Was von diesen Messungen mit den meinigen Bezug hat, werde ich an geeigneter Stelle anführen.

Die Bestimmung der Potentialdifferenz im Augenblicke des Funkenüberganges in absolutem Maasse geschah bei den früheren Arbeiten mit dem absoluten Electrometer von Thomson. Die Messungen mit diesem Instrumente leiden an dem Mangel einer continuirlichen Ablesung und liefern nach den Angaben der betreffenden Beobachter besonders bei kleinen Funkenstrecken sehr schwankende Werthe.

Wie aus Versuchen von Herrn Quincke[2]) und Herrn Czermak[3]), sowie meinen Vorversuchen hervorgeht, eignet sich das Righi'sche Reflexionselectrometer wegen der continuirlichen Ablesung und der Leichtigkeit, zwischen weiten Grenzen (von 3 bis ca. 90 electrostatischen absoluten C.-G.-S.-Einheiten) sich je nach Bedarf empfindlich oder unempfindlich justiren zu lassen, besonders zu derartigen Messungen. Mit diesem Electrometer, zu dessen Aichung auf absolutes Maass eine Kirchhoff'sche Potentialwage diente, welche Herr Czermak nach den Principien der von Quincke[2]) beschriebenen Wage con-

1) Liebig, Phil. Mag. 5. 24. p. 106. 1888.
2) Quincke, Wied. Ann. 19. p. 545. 1883.
3) Czermak, Wien. Ber. 97. Abth. 2. p. 307. 1888.

struirt hatte, unternahm ich auf Anregung von Herrn Prof. Kundt die vorliegende Arbeit.

Zunächst habe ich in freier Zimmerluft bei verschiedener Entfernung und verschiedenem Radius der als Electroden dienenden Kugeln, dann in einem kleineren abgeschlossenen Volumen, gefüllt mit Luft, Wasserstoff und Kohlensäure, bei verschiedenen Drucken die zum Funkenübergang erforderliche Potentialdifferenz bestimmt.

§ 1. Versuchsanordnung. — Dieselbe schloss sich im wesentlichen der von Czermak beschriebenen an. Die Aufstellung der Apparate geschah nach dem Schema Fig. 1, zu welchem Folgendes zu bemerken ist: Electrometer R, Wage W und Fernrohr F standen auf Steinpfeilern. Die isolirten 2,5 mm dicken Kupferdrähte D waren theils frei durch die Luft geführt, theils mit Paraffin in Glasröhren eingeschmolzen. Geeignete Vorrichtungen gestatteten, das Leitersystem vom Fernrohre aus zu laden und zu entladen. Die Holtz'sche Maschine H gab bei der Rotation beider Scheiben und Isolirung beider Pole in trockener Luft Funken von 10 cm Länge. Gewöhnlich genügte die Drehung nur einer Scheibe. Wenn die Maschine bei zu feuchtem Wetter nicht anging, trocknete ich entweder durch Erwärmen der Glasscheiben, oder stellte auf den Rath von Hrn. Prof. Kundt in ihren Glaskasten eine Kältemischung, welche die Wasserdampftheilchen binnen sehr kurzer Zeit in Form von Reif auf ihrer Oberfläche condensirte. Letztere Maassregel bewährte sich bei einiger Sorgfalt selbst bei 85 % relativer Feuchtigkeit.

Die Leydener Batterie B, welche zur Vergrösserung der Capacität des geladenen Systems diente, bestand aus sieben 30 cm hohen und 10 cm im Durchmesser fassenden cylindrischen Leydener Flaschen, welche eine Wanddicke von 3 mm und innen und aussen Stanniolbekleidung hatten.

Die Justirung der Wage geschah genau nach den Angaben von Czermak. Statt des Telephons J wurde zur Controle auch ein Galvanometer bei J eingeschaltet, welches vom Fernrohr aus beobachtet werden konnte, ergab indess genau dieselben Resultate. Bei den endgiltigen Messungen arbeitete ich stets mit Telephon. Zur Bestimmung der absoluten Potentialdifferenz diente ein Schutzringcondensator, welchen schon Czermak

benutzt hatte. Zur Controle der mit diesem gefundenen Werthe wandte ich auch einige mal einen Condensator ohne Schutzring an, dessen Platten einen Durchmesser von 16 cm und eine Dicke von 0,35 cm hatten.

Die Distanz der Platten, welche bei den Messungen zwischen 0,5 und 1,2 cm betrug, wurde bei beiden Condensatoren in der Czermak'schen Weise gemessen.[1])

Das Righi'sche Electrometer R zeigte bei den Vorversuchen starke Veränderungen des Nullpunktes. Derselbe verlegte sich nicht nur im Laufe einer Messungsreihe, sondern schon bei einem einzigen grösseren Ausschlage um 3 bis 4 Scalentheile nach der Seite des Ausschlages hin. Quincke hat solche Veränderungen bis $^1/_{20}$ des ganzen Werthes beobachtet, und Czermak klagt ebenfalls darüber. Da es mir daran lag, die Angaben des Electrometers auf 1 $^0/_0$ verbürgen zu können, um etwaige Unregelmässigkeiten bei den Funkenübergängen besser zu übersehen, suchte ich solche Uebelstände zu beseitigen. Als Ursache stellte sich eine Verunreinigung der Oberfläche der zur Dämpfung dienenden Schwefelsäure heraus, welche hauptsächlich deshalb solche Störungen verursachen konnte, weil der hineinragende Platindraht zu dick war. Erst, nachdem ich diesen entfernt und einen solchen von höchstens $^1/_{10}$ mm Dicke angebracht und zugleich auf die Reinigung desselben und der Schwefelsäure die peinlichste Sorgfalt verwendet hatte, vermied ich die Nullpunkts-Verlegungen fast vollständig und konnte 14 Tage lang arbeiten, ohne eine Veränderung am geaichten Electrometer befürchten zu müssen.

Das Fernrohr F hatte 2 m Abstand vom Electrometer. Es wurden noch die Zehntel mm Scalentheile geschätzt.

Als Funkenmikrometer V diente ein Riess'sches. Doch waren die Zuleitungsstäbe zu den Kugeln nicht horizontal, sondern unter einem Winkel von 45° mit der Horizontalen angebracht, um durch einfaches Drehen derselben immer frische Stellen der Kugeln einander gegenüber zu stellen.

Die Messung der Kugeldistanz geschah in folgender Weise: Die bis zur festen Berührung aneinandergeschraubten Kugeln wurden sammt einem Galvanoskop G in den Stromkreis eines Daniell K geschaltet; die Magnetnadel nahm eine bestimmte Aus-

1) Siehe Dissertation p. 5.

schlagstellung ein. Bei langsamem Zurückschrauben der Mikrometerschraube hörte die Berührung der Kugeln in einem Augenblicke auf, welcher sich durch das Zurückschnellen der Magnetnadel in ihre Ruhelage scharf bestimmen liess. Von dem so fixirten Punkte der Trommel an zählte ich die Entfernung der Kugeln. Das Mikrometer wurde fest aufgestellt, die eine Kugel mit der geladenen Belegung der Leydener Batterie, die andere mit der Gasleitung in Verbindung. Geeignete Vorrichtungen gestatteten eine leichte Einschaltung in den Galvanoskop-Stromkreis zum Einstellen der Distanz. Die Kugeln des Funkenmikrometers bestanden aus Messing. Ihre Reinigung vor jedem Messungssatz geschah durch Abreiben mit dem feinsten Schmirgel und Nachputzen mit einem Lederlappen.

Zum Zweck der Messungen in verdünnter Luft und anderen Gasen befand sich das Funkenmikrometer unter einer Glasglocke auf einem gewöhnlichen Luftpumpenteller. Die Glasglocke hatte einen Umfang von 65 cm und eine Höhe von 25 cm. Die nächste Entfernung von den Kugeln bis zur Glockenwand betrug ca. 5 cm. Durch den Teller waren zwei Zuleitungsdrähte luftdicht eingeführt: der eine, durch Glasröhren und Schellack isolirt und mit Siegellack eingekittet, stand mit dem geladenen Pole der Influenzmaschine, der andere mit der Gasleitung in Verbindung. Letzterer führte zu dem abzuleitenden Pole des Funkenmikrometers. Das Innere der Glasglocke wurde mit einem Drahtnetz bekleidet und dies zusammen mit allen anderen Metalltheilen im Inneren der Glocke zur Erde geleitet. Die von der Luftpumpe zur Glasglocke führende Glasröhre stand in Verbindung mit einem offenen Quecksilbermanometer M, dessen Höhe unter Hinzuziehung des Barometerstandes den Druck bis auf 1 mm genau ergab. Glasglocke, Luftpumpenteller, Manometer und die zugehörigen Glasröhren waren luftdicht miteinander verkittet und konnten während einer Funkenmessung durch einen Glashahn von der Luftpumpe getrennt werden.

Die Luft, der Wasserstoff und die Kohlensäure, welche zur Untersuchung gelangten, wurden in Wasser gereinigt, sorgfältig durch Schwefelsäure oder Chlorcalciumröhren getrocknet und durch Baumwolle filtrirt. Die Darstellung des Wasser-



stoffs geschah aus Zink und Schwefelsäure, diejenige der Kohlensäure aus Marmor und Salzsäure. Zur Füllung der Glocke mit diesen Gasen pumpte ich bis auf 10 mm Druck aus und liess das Gas in langsamem Strome bis Atmosphärendruck ein. Bei Luft und Wasserstoff genügte eine zweimalige, bei Kohlensäure erst eine dreimalige Wiederholung dieser Operation, bis ich constante Resultate erhielt.

§ 2. Berechnungen. — Zur Berechnung der mit der Wage gemessenen absoluten Potentiale V im electrostatischen C.-G.-S.-System diente die bekannte Formel:

$$V = D\sqrt{\frac{8\pi \cdot q \cdot w}{A}}$$

D = Abstand in cm, w = Gewicht in g, A = Fläche in qcm.

Als Ausdruck für die corrigirte Fläche A der angezogenen Platte nahm ich bei dem Schutzringcondensator den von Maxwell[1]) gegebenen Ausdruck:

$$A = \frac{\pi}{2}\left\{R^2 + R'^2 + (R^2 - R'^2)\frac{\alpha}{D + \alpha}\right\},$$

in welchem:

R' der innere Radius des Schutzringes = 6,098 cm,
R der Radius der angezogenen Platte = 5,963 cm,
α = 0,22064 $(R' - R)$ ist.

Die Justirungsvorrichtung der Wage erlaubte, Schutzring und bewegliche Platte genau in eine Ebene zu bringen, und machte somit weitere Correctionen unnöthig. Die Platten wurden frisch abgeschliffen und spiegelblank polirt; dabei wurde die kleine Mulde in der unteren Platte, welche Herr Czermak noch berücksichtigen musste, entfernt.

Bei dem gewöhnlichen Condensator berechnete ich die Fläche A unter Zugrundelegung der von Kirchhoff[2]) angegebenen Randcorrection zu:

$$A = R\left(R\pi + D + b\,lg\frac{D + b}{b}\right),$$

wo b die Dicke der Platte bedeutet.

Die Electrometercurve wurde zunächst in der von Czermak angegebenen Weise durch Berechnung der absoluten

1) Maxwell, § 218a.
2) Kirchhoff, Ges. Abhandl. p. 112.

Potentiale für Ausschläge von 10 zu 10 Scalentheilen bestimmt. Es zeigte sich dabei, dass die Ausschläge n mit den Potentialen V durch die Formel verknüpft waren:

$$V^2 = \beta n - \alpha n^2.$$

Je grösser die Constante β ist, desto unempfindlicher ist das Electrometer justirt.

Als Beispiel gebe ich in folgender Tabelle die beobachteten Werthe V einer Aichung [1]) neben den nach der Formel $V'^2 = 19{,}214\, n - 0{,}005\,905\, n^2$ berechneten V' an.

n =	1,7	4,3	8,5	17,1	26,0	43,3	60,9	87,6	105,6	133,2	151,3
V =	5,72	9,04	12,79	18,09	22,16	28,60	33,85	40,45	44,31	49,53	52,62
V' =	5,68	9,04	12,79	18,08	22,25	28,65	33,89	40,46	44,31	49,53	52,62

Das Electrometer zeigte erst 14 Tage nach dieser Aichung Störungen im Nullpunkt und wurde bis dahin noch dreimal geaicht. Es ergaben sich dabei folgende Werthe der Constanten α und β:

Distanz der Platten cm	β	α
0,8651	19,214	0,0059
0,7659	19,484	0,0052
0,7551	19,053	0,0066
0,7533	19,054	0,0055
Mittl. Werthe	19,201	0,00581

Die grösste Abweichung von $2\,{}^1/_2\,{}^0/_0$ liefert für die Potentiale eine grösste Abweichung von $1\,{}^1/_2\,{}^0/_0$.

Wie mir weitere Versuche zeigten, ist die angegebene Formel bis zu einem Ausschlage von 300 mm Scalentheilen gültig. Diese Formel gewährte zwei Vortheile: Zunächst erleichterte sie die Aichung. Es genügt eine Festlegung von fünf oder sechs Punkten der Curve, anstatt von 10 zu 10 Scalentheilen die Potentiale zu bestimmen. Eine Aichung nach Czermak beansprucht zwei Stunden Zeit (abgesehen von der Distanzmessung), während welcher sich die Distanz der Condensatorplatten infolge des stetigen Gebrauches erheblich ändern konnte, während fünf Punkte in ${}^1/_2$ Stunde festzulegen sind. Ein zweiter Vortheil zeigte sich bei feuchtem Wetter. Die Abnahme der Isolation machte nämlich ein sicheres Ablesen grösserer Ausschläge bei der

1) Siehe Dissertation p. 8 bis 10.

Aichung unmöglich, während bei der Funkenmessung das Spiel der Holtz'schen Maschine vom Fernrohr aus so geregelt werden konnte, dass auch bei schlechter Isolation Messungen grösserer Ausschläge gelangen. Die Formel machte es dann möglich, die grösseren nicht mehr geaichten Ausschläge (bis zu 300 mm Scalentheilen) für die Funken zu berechnen, ohne Fehler über 1 % befürchten zu brauchen.

Das gewöhnliche Messungsverfahren bestand nun darin, dass die Curve des Electrometers sofort nach seiner Justirung etwa durch zehn Punkte bestimmt wurde. Dann folgten Funkenmessungen unter stetiger Controle der Electrometercurve vor und nach jeder grösseren Messungsreihe durch kleinere Aichungen. Bei Eintritt von Unregelmässigkeiten verwarf ich alle unsicheren Messungsreihen und justirte das Electrometer von neuem.

§ 3. Funken zwischen Kugeln von verschiedenem Radius in freier Zimmerluft. — Messungen der Potentialdifferenz in absolutem Maass liegen vor von Thomson[1]) und sehr ausführliche von Baille.[2]) Letzterer hat bei verschiedenem Krümmungsdurchmesser und verschiedenen Abständen der Electrodenkugeln mit einem absoluten Electrometer von Thomson die zum Funkenübergang nöthige Potentialdifferenz in electrostatischen absoluten C.-G.-S.-Einheiten bestimmt. Er findet bei bestimmtem Kugelradius der Electroden das Potential des geladenen Pols bei abgeleitetem anderen als Function des Abstandes der Kugeln in Gestalt einer bei kleinen Abständen schwach gekrümmten, von 0,1 cm an fast geradlinig verlaufenden Curve. In Bezug auf verschiedene Kugelradien kommt er zu dem Resultat, dass bei jeder Funkenstrecke für einen bestimmten Radius der Kugeln ein Maximum der Potentialdifferenz zum Funkenübergang erforderlich ist, und zwar weisen bei kleinen Funkenstrecken die kleinsten Kugeln, bei grösseren die grossen Kugeln das Maximum auf.

Auch Macfarlane[3]) hat in freier Zimmerluft Funken gemessen. Die von ihm gegebenen Werthe sind ebenso, wie

---

1) Thomson, Proc. Roy. Soc. Bd. X. p. 326. Febr. 25. Apr. 12. 1860.
2) Baille, Ann. de chim et de phys. **25.** p. 486. 1882.
3) Macfarlane, Phil. Mag. (5) **10.** p. 389. 1880.

die Thomson'schen Werthe kleiner, als diejenigen späterer Beobachter. Nach der von mir benutzten Methode haben bereits Funken gemessen Quincke und Czermak, doch nur beiläufig und zur Controle anderer absoluter Messungen. Die Messungen dieser Herrn ergeben Werthe, welche mit den Baille'schen gut[1]) übereinstimmen, dagegen die von Thomson und Macfarlane gefundenen weit überragen. Indem es mir wünschenswerth schien, diese Werthe möglichst genau festzustellen, damit das Funkenmikrometer als Electrometer für hohe Spannungen dienen kann, wiederholte ich diese Messungen.

Die Electrodenkugeln bestanden aus Messingkugeln von 1 cm, 0,5 cm und 0,25 cm Radius. Die geladene Kugel war bei kleinen Funkenstrecken ohne Unterschied mit dem negativen oder positiven Pole der Influenzmaschine verbunden, da beide Anordnungen dieselben Werthe ergaben. Bei grösseren Abständen musste ich stets mit negativer Electricität laden, weil die bei hoher positiver Spannung leicht auftretenden Büschel- und Glimm-Entladungen die Beobachtung sehr erschwerten, ja unmöglich machten. Es trat nämlich dann die Erscheinung ein, dass trotz schnellster Drehung der Influenzmaschine kein Funke zu Stande kam. Der Electrometerausschlag war bis zu einem Punkte zu treiben, der kurz vor der zu erwartenden Entladungsstelle lag, blieb aber dann bei sehr schneller Rotation constant, nahm dagegen bei langsamerer schnell ab. Bei negativer Ladung konnte ich mit gleichmässiger, langsamer Drehung bis zu dem bestimmten Entladungspotential gelangen. Dabei bewegte sich die Electrometernadel gleichmässig vorwärts, bis sie im Augenblicke der Entladung bei einem ganz bestimmten Theilstrich zur Ruhelage zurückschnellte.

Eine Messung verlief in folgender Weise. Nachdem die Kugeln geputzt waren, wurde der zu messende Abstand eingestellt und sofort ein Beobachtungssatz von vier bis acht Funken in Zwischenräumen von je ungefähr einer Minute gewonnen. Dabei zeigte sich bald, dass der erste Funke fast durchgängig ein etwas kleineres, die folgenden dasselbe etwas höhere Potential

1) In der Czermak'schen Tabelle IV ist bei der Angabe der Baille'schen Werthe ein Versehen vorgekommen. Diese Zahlen beziehen sich nicht auf 1, 0,5, 0,25 cm Radius, sondern Durchmesser; hierdurch ist die dort bemerkte Abweichung zu erklären.



hatten. Als Grund hierfür mag eine Veränderung der metallischen Oberfläche durch den ersten Funken anzusehen sein. Ich machte z. B. folgende Beobachtungssätze für die Kugeln von 1 cm Radius:

Funkenlänge = 0,2 cm		
Nr. des Funken	Electrom. Ausschlag n	Potential V
1	35,1	27,65
2	35,4	27,79
3	35,6	27,87
4	35,5	27,83
Mittel aus 2—4	35,50	27,83[1]

Funkenlänge = 0,4 cm		
Nr. des Funken	Electrom. Ausschlag n	Potential V
1	114,4	49,47
2	114,8	
3	115,9	
4	115,5	
5	116,4	49,90
6	116,1	
7	115,5	
8	114,3	49,45
9	116,0	
10	115,4	
11	115,1	
12	116,3	
13	116,0	
14	116,3	
Mittel aus 2-14	115 66	49,74[1]

Funkenlänge = 0,7 cm		
Nr. des Funken	Electrom. Ausschlag n	Potential V
1	306,2	78,63
2	310,8	
3	312,4	
4	311,2	
5	312,2	
6	311,3	
7	311,2	
8	312,7	
9	313,9	79,53
10	310,6	79,15
11	312,2	
12	313,4	
Mittel aus 2-12	311,99	79,82[1]

Der erste Funke wurde stets besonders berechnet. Aus den folgenden Ausschlägen wurde das Mittel zur Berechnung verwendet. Zur Festlegung jedes Funkens dienten vier bis acht solcher Beobachtungssätze. So erhielt ich z. B. für den Funken von 0,4 cm Länge folgende Beobachtungssätze an ganz verschiedenen Tagen bei derselben Electrometerjustirung:

n_1 = 114,4 110,0 112,0 112,8 113,3 114,0 113,9 113,6

n_m = 115,66 114,00 112,40 113,53 114,48 114,60 114,50 113,85

Mittel n_1 = 113,00 n_m = 114,13

Die dazu gehörigen Potentiale V_1 = 49,17 V_m = 49,41.

n_1 bedeutet den Electrometerausschlag bei dem ersten, n_m das Mittel aus den Ausschlägen bei den folgenden Funken.

Die Quadratwurzel aus diesen Ausschlägen n geht in die Formel für die Potentiale ein, sodass die grösste Differenz unter den zugehörigen Potentialwerthen etwa $1^1/_2$ % beträgt.

1) Diese Potentialwerthe gehören zu den Mitteln aus den Ausschlägen.

Die kleinsten Funkenstrecken von 0,01 bis 0,15 cm wurden bei besonders empfindlicher Justirung des Electrometers, die grösseren bei unempfindlicherer gemessen. Dabei kamen einzelne Funkenstrecken, z. B. diejenige von 0,1 cm zweimal zur Messung. Ausserdem hatte ich gerade diese und einzelne andere Funkenstrecken bei noch einer dritten Electrometerjustirung gemessen. Diese Messungen bei drei verschiedenen Empfindlichkeiten des Electrometers ergaben z. B. folgende drei Werthe für die Funkenstrecke 0,1 cm bei den Kugeln von 1 cm Radius: Zur Beurtheilung der Empfindlichkeit des Electrometers füge ich die Constante β der Curve bei:

β	V_1	V_m
9,63		15,87
11,50	15,86	15,90
22,06	15,96	16,08

Unter V_1 stehen die zum Mittel der ersten Funken jeder Einstellung, unter V_m die zum Mittel der folgenden Funken gehörigen Potentiale. Die Abweichungen sind nicht grösser, als diejenigen verschiedener Messungssätze bei derselben Electrometerjustirung und als lediglich durch die Unregelmässigkeit des Funkenüberganges bedingt anzusehen.

Folgende Tabellen geben als Mittelwerthe aller Messungen zunächst die kleineren, bei empfindlicher Electrometerjustirung gemessenen Funkenstrecken und dann die grösseren, bei unempfindlicher erhaltenen Potentiale. Die Messungen geschahen im Winter in einem 10 bis 15° C. warmen Zimmer und an möglichst trockenen Tagen. Die Feuchtigkeit der Luft scheint einigen Einfluss zu haben und wurde daher für jede Messung notirt.

Mittlerer Barometerstand 756 mm, mittlere Temperatur 15° C, die relative Feuchtigkeit schwankte zwischen 43 und 56 %.

a. Kleine Funkenstrecken.

Funkenlänge δ in cm	1 cm Radius		0,5 cm Radius		0,25 cm Radius	
	V_1	V_m	V_1	V_m	V_1	V_m
0,01	3,38	3,35	3,42	3,45	3,61	3,67
0,02	5,04	5,12	5,18	5,18	5,58	5,40
0,03	6,62	6,65	6,87	6,94	6,94	6,93
0,04	8,06	8,12	8,22	8,31	8,43	8,48
0,05	9,56	9,56	9,75	9,75	9,86	10,04
0,06	10,81	10,83	10,87	10,97	11,19	11,20
0,07	11,78	11,97	12,14	12,20	12,29	12,30
0,08	13,40	13,39	13,59	13,60	13,77	13,77
0,09	14,39	14,45	14,70	14,72	14,89	14,87
0,10	15,86	15,90	15,97	15,99	16,26	16,30
0,11	16,79	16,93	17,08	17,11	17,26	17,24
0,12	18,28	18,31	18,42	18,47	18,71	18,71
0,14	20,52	20,58	20,78	20,84	21,26	21,20

Die Electrometercurve ist durch fünf Aichungen festgelegt (β = 11,50).

b. Grosse Funkenstrecken.

Funkenlänge δ in cm	1 cm Radius		0,5 cm Radius		0,25 cm Radius	
	V_1	V_m	V_1	V_m	V_1	V_m
0,10	15,96	16,08	16,11	16,36	**16,45**	**16,53**
0,15	21,94	22,06	22,17	22,35	**22,59**	**22,69**
0,20	27,59	27,75	27,87	28,12	**28,18**	**28,75**
0,25	32,96	33,24	33,42	33,46	**33,60**	**33,61**
0,30	38,56	38,85	**39,00**	**38,94**	38,65	38,74
0,35	43,93	44,24	**44,32**	**44,34**	43,28	43,48
0,40	49,17	49,41	**49,81**	**49,45**	47,64	47,68
0,45	**54,37**	**54,54**	54,18	54,27	51,56	51,87
0,50	**59,71**	**60,05**	59,03	59,21	54,67	54,82
0,55	**64,60**	**64,88**	63,35	63,58	57,27	57,76
0,60	**69,27**	**69,36**	67,80	68,20	59,95	60,13
0,70	**78,51**	**78,87**	75,04	75,36	63,14	63,96
0,80	**87,76**	**87,79**	81,95	82,61	66,39	66,83
0,90					68,65	69,01
1,00					70,68	71,69
1,20					74,94	75,17
1,50					79,42	79,93

Die Electrometercurve ist durch vier Aichungen festgelegt (β = 22,06).

Zu den Tabellen ist Folgendes zu bemerken: Aus der graphischen Darstellung der Potentiale V als Functionen von δ (Fig. 2, der Maassstab der Abscissen ist der 167 fache von dem

der Ordinaten) ersieht man, dass die Curven schwach gekrümmte Linien sind, um so schwächer, je grösser der Radius der Electrodenkugeln ist. Durch die Gleichung einer Curve zweiter Ordnung, durch welche Macfarlane seine Beobachtungen wiedergiebt, liessen sie sich nicht darstellen.

In Uebereinstimmung mit den Baille'schen Werthen haben die kleinsten Kugeln bei Funkenstrecken unter ca. 0,25 cm das grösste Potential; von dieser bis zur Funkenstrecke 0,42 cm weisen die mittleren Kugeln ein Maximum des Potentials auf, und für noch grössere Funkenstrecken gehört das Maximum den grössten Kugeln. In der Tabelle sind die Maxima fett gedruckt.

Zur weiteren Bestätigung dieser Gesetzmässigkeit wurden Kugelcalotten von noch grösserem Krümmungsradius untersucht. Dazu dienten Uniformknöpfe, deren Krümmungsradius an den Stellen, an welchen der Funke übersprang, zu 3,07 cm durch Spiegelung bestimmt wurde. Sie ergaben bei kleinen Funkenstrecken noch kleinere Werthe für das Potential und erst für $\delta = 0{,}8$ cm ein Maximum. Doch wird das Maximum bei Vollkugeln von 3,07 cm Radius wahrscheinlich eher erreicht sein.

Die absoluten Werthe aller von mir im Winter unter nahezu gleichen atmosphärischen Verhältnissen an verschiedenen Tagen gemessenen Potentiale stimmen unter sich auf $1^1/_2$ % überein. Dagegen ist die Uebereinstimmung mit den von anderen Beobachtern gefundenen Werthen nicht eine so gute. Als ich indess im Sommer bei ungefähr 8° höherer Temperatur und bedeutend grösserem absoluten Feuchtigkeitsgehalt der Luft einige Messungen wiederholte, fand ich kleinere Zahlen, und zwar Abweichungen bis 4 % mit den im Winter erhaltenen.

Ich erhielt nämlich fast dieselben Zahlen, welche Czermak unter gleichen atmosphärischen Verhältnissen nach derselben Methode gefunden hat. Ich gebe für die Kugeln von 1 cm Radius folgende Zusammenstellung von Messungen verschiedener Beobachter. Die Werthe von Baille für die Halbmesser 0,25 und 1,0 cm sind interpolirt, da er keine K[illegible] von genau diesen Radien benutzte.

Werthe für das Potential *V* bei Kugeln von 1 cm Radius.

δ in cm	Baille	Quincke	Czermak	Paschen im Winter	Paschen im Sommer
0,1	15,12	14,78	15,14	16,08	15,64
0,2	26,37	26,39	26,57	27,75	26,74
0,3	36,96	37,31	37,50	38,85	37,88
0,4	47,20	46,69	47,69	49,41	48,26
0,5	54,81			60,05	58,35
0,6	65,23			69,36	69,01
0,7	73,04			78,87	

Werthe für das Potential *V* bei Kugeln von 0,25 cm Radius.

δ in cm	Baille	Czermak	Paschen im Winter
0,1	15,73	16,06	16,53
0,2	26,94	27,46	28,75
0,3	36,94	37,60	38,74
0,4	43,32 44,52	46,26	47,68
0,5	50,83		54,82
0,6	57,31		60,13
0,7	61,12		63,96
0,8	64,17		66,83
0,9	65,98		69,01
1,0	67,22		71,69

Werthe für das Potential *V* bei Kugeln von 0,5 cm Radius.

δ in cm	Baille	Czermak	Paschen im Winter
0,1	15,25	15,80	16,18
0,2	26,78	27,22	28,12
0,3	37,32	37,76	38,94
0,4	45,50 47,62	47,77	49,45
0,5	54,66		59,21
0,6	65,23		68,20
0,7	72,28		75,36
0,8	77,61		82,61

Die Baille'schen Werthe stimmen indess unter sich nicht auf 1 % überein. Es sind in den betreffenden Tabellen bei jedem Kugelradius für $\delta = 0{,}40$ und $\delta = 0{,}45$ cm je zwei verschiedene Werthe angegeben. Unter diesen kommen Abweichungen von 5 % vor, z. B. findet sich für dieselbe Grösse einmal die Zahl 26,62, dann aber auch die Zahl 28,49, oder 47,62 und 45,50, oder 51,60 und 49,63, 50,44 und 48,42 angegeben, Abweichungen unter gleichen atmosphärischen Verhältnissen, wie ich sie nicht für dieselbe Grösse erhalten habe. Die von mir gefundenen Werthe sind indess ausnahmslos und theilweise erheblich grösser, als die von Baille angegebenen. Die Differenz beträgt bis 8 %. Genügende Gründe kann ich dafür nicht angeben[1])

1) Eine in neuester Zeit erschienene und mir erst nach Beendigung dieser Arbeit bekannt gewordene Untersuchung von G. Jaumann (Ein-

Die neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand sind diejenigen von G. A. Liebig, welcher allerdings in einem abgeschlossenen Volumen zwischen Kugelcalotten von 9,76 cm Krümmungsradius die Funkenstrecken untersuchte. Seine Werthe liegen, wie zu erwarten, für kleine Funkenstrecken noch unterhalb meiner Werthe für die Calotten von 3,07 cm Radius und werden erst bei ca. 0,85 cm grösser als diese, zeigen also eine gute Uebereinstimmung mit meinen Resultaten. Besonders sind sie um fast dieselben procentischen Beträge grösser, als die aus den Baille'schen Zahlen für den Kugelradius 9,76 cm interpolirten Werthe, um welche auch meine Werthe die letzteren überragen.

Einfluss der Zuleitungen zu den Kugeln. — Dieselben befanden sich bei den angegebenen Messungen auf cylindrischen Messingstäbchen von 0,33 cm Dicke. Ich brachte nun solche von 0,5 cm und 0,07 cm Dicke an und fand bei den grossen und mittleren Kugeln genau dieselben Werthe für alle Funkenstrecken bis 0,7 cm hin. Bei den kleinsten Kugeln stellten sich indess für Funkenstrecken über 0,5 cm einige bemerkenswerthe Abweichungen heraus. Für kleinere Funkenstrecken erhielt ich dieselben Werthe bei allen drei Zuleitungen. Für grössere, als 0,5 cm erhielt ich 1. bei den dickeren Zuleitungen grössere Potentialwerthe, 2. bei den dün-

fluss rascher Potentialänderungen auf den Entladungsvorgang. Wien. Ber. 97. (2). p. 765. 1888) scheint eine Erklärung der erwähnten Differenzen zu ermöglichen. J. weist nach, dass bei einer Anordnung, wie sie von den angeführten Beobachtern und mir benutzt wurde, das Entladungspotential durch „die statischen Verhältnisse des Entladungsfeldes“ allein nicht bestimmt sei, sondern eine etwaige schnelle Aenderung der Potentialdifferenz als wesentliche Entladungsbedingung hinzutrete, sodass um so höhere Funkenpotentiale erhalten werden, je vollständiger durch die Versuchsanordnung „die Stromschwankungen der Influenzmaschine gedämpft werden, oder je ruhiger die angewandte Stromquelle ist“. Bei einer Influenzmaschine ist durch Vergrösserung der Capacität des geladenen Leitersystems diese Dämpfung zu erreichen. Bei meiner Anordnung war eine weit grössere Capacität vorhanden, als bei denen der erwähnten Beobachter, und meine Werthe sind auch grösser ausgefallen, als alle früheren. Der Jaumann'schen Tabelle (S. 778) entsprechen demnach meine Werthe, indem sie die unter I angegebenen, welche sich auf eine Funkenstrecke mit nebengeschaltetem Spitzenpaar beziehen, noch um ein weniges überragen.

neren noch kleinere, als früher. Es ergaben sich z. B. folgende Werthe für die Kugeln vom Radius 0,25 cm:

Potentiale für die Funkenstrecke δ.

Durchmesser der Zuleitungsdrähte cm	$\delta = 0{,}15$	0,35	0,50	0,70	1,00	1,20	1,50
0,07	22,6	43,6	54,1	62,5	68,9	72,4	76,5
0,33	22,5	43,3	54,9	64,1	71,9	75,1	79,9
0,50	22,7	43,7	55,3	65,1	73,9	77,6	—

Von $\delta = 0{,}5$ an zeigt sich deutlich ein Wachsen der Potentialwerthe mit wachsender Dicke der Zuleitungen. Der Grund für diese Verschiedenheit ist in der auf kleinen Kugeln zur Geltung kommenden verschiedenen Vertheilung der Electricität durch die Influenzwirkung der dickeren oder dünneren Zuleitungsstäbe zu suchen.

§ 4. Funken bei verschiedenen Drucken und in verschiedenen Gasen. — Bei den folgenden Versuchen befindet sich die Funkenstrecke in einem abgeschlossenen Raume von ungefähr 8 Litern. Natürlich durfte ich hier nicht mehr eine so gute Uebereinstimmung der Werthe untereinander erwarten; denn 1. konnte das Gas durch den Funken zersetzt werden[1]); 2. war es unmöglich, wie bisher, nach vier bis acht Funken die durch diese veränderte Oberfläche der Kugeln zu putzen. Ueber letzteren Umstand stellte ich einige Messungen an, indem ich in freier Zimmerluft an 30 Funken hintereinander in Intervallen von je $^1/_2$ Minute bei derselben Einstellung des Funkenmikrometers beobachtete, dann die ganze Anordnung eine Stunde stehen liess und wieder Funken mass. Ich erhielt dabei kein anderes Resultat, als dass der erste Funke bei reiner Metallschicht allein ein kleineres, die folgenden bei angegriffener alle dasselbe höhere Potential hatten. Liess ich die Kugeln dann mit ungeputzter Oberfläche längere Zeit stehen, so erhielt ich nachher als ersten Electrometerausschlag einen weit grösseren und bei den folgenden Funken

1) Eine Temperaturerhöhung des Gases hat nach einer späteren Bemerkung keinen Einfluss.

wieder die früheren mittleren. Es ist hiernach möglich, dass durch den electrischen Funken Veränderungen an der metallischen Oberfläche entstehen, welche in Berührung mit der Luft noch fortschreiten und das Entladungspotential in merklicher Weise erhöhen. Dasselbe fand unter der Glasglocke statt, und zwar auch in Kohlensäure und Wasserstoff, bisweilen unter sehr grossen Abweichungen des ersten grösseren Funken nach längerem Stehenlassen, weshalb ich diesen ersten Funken nie beim Mittelnehmen berücksichtigte.

Der Unterschied im Potential, wenn das Funkenmikrometer in freier Luft oder unter der Glocke bei gewöhnlichem Luftdrucke stand, war bei kleinen Funkenstrecken gering; bei grösseren stellte sich unter der Glocke ein erheblich kleineres Entladungspotential heraus, als in freier Luft.

Als Electrodenkugeln dienten stets diejenigen von 1 cm Radius. Die Messungen in jedem der drei Medien konnten in gleicher Weise gemacht werden und verliefen wie folgende Beobachtungsreihe in Luft:

Funkenstrecke = 0,6 cm. Es wurde zweimal trockene, staubfreie Luft eingelassen. Dann begann die Messung bei einem Druck von 73,73 cm Quecksilber von 0° und wurde unter Auspumpen von ungefähr 20 zu 20 cm Quecksilber fortgesetzt. Bei jedem Drucke sperrte ich die Glocke ab und beobachtete dann ungefähr acht Funkenübergänge. Von dem Drucke 1,3 cm an wurde wieder Luft eingelassen und dabei bis Atmosphärendruck successive nach je 10 cm Druckzunahme ein Beobachtungssatz gemacht.

Bei dem Drucke 73,73 cm erhielt ich z. B. für die Electrometerausschläge die Zahlen: 231,3, 235,4, 233,4, 237,4, 236,9, 229,9, 242,4, 237,4, als ersten Ausschlag einen kleineren, da die Oberfläche der Kugeln vor dem Beobachtungssatze geputzt war.

Nach Berechnung der Mittel n in den einzelnen Sätzen ergaben sich folgende Zahlen:

Druck P in cm Qu.	73,73	52,69	33,71	13,20	1,30	6,45	13,02	22,92	32,94	44,62	52,55	62,22	73,83
n	235,4	133,3	65,34	15,41	0,86	5,77	15,40	35,79	62,19	105,0	133,1	174,3	239,8
Potentiale V	65,75	49,94	35,17	17,16	4,06	10,51	17,15	26,10	34,32	44,43	49,90	56,87	66,33

Ich machte für jede Funkenstrecke mehrere (zwei bis sechs) solcher Messungsreihen und interpolirte geradlinig für dieselben Drucke aus jeder Reihe für sich die zugehörigen Potentiale. Dabei erhielt ich z. B. folgende Zahlen für die Potentiale bei der Funkenstrecke 0,4 cm in Luft:

Druck P in cm Q.	Messungsreihen (Bezeichn. nach dem Datum der Messung)				Mittel
	25. 3. 88	18. 5. 88	26. 5. 88	29. 5. 88	
2	3,95	4,10	4,05	4,05	4,04
10	10,46	10,65	10,68	10,70	10,62
30	23,79	23,43	23,15	23,24	23,40
50		34,95	34,55	34,81	34,77
75		48,93	48,21	48,10	48,41

Die einzelnen Messungsreihen lieferten für gleiche Drucke sehr gut übereinstimmende Werthe, aus welchen das Mittel genommen wurde. Die Uebereinstimmung war indess bei kleinen Funkenstrecken wegen der kleinen Electrometerausschläge schlechter, bei grösseren noch besser, als im angeführten Beispiele, in Wasserstoff ebenso gut, in Kohlensäure nicht ganz so gut.

Die grössten Abweichungen wurden in Kohlensäure bei der Funkenstrecke 0,1 cm erhalten und betrugen, allerdings nur vereinzelt, bis 20%. Bei der Funkenstrecke 0,20 cm in diesem Gas stiegen die Abweichungen bereits nicht mehr über 10% und sanken bei grösseren Funkenstrecken auf 3 bis 5%.

Die folgenden Tabellen geben die Mittelwerthe aller meiner Messungen der Potentiale v der Funkenstrecken δ bei den Drucken P (in cm Quecksilber von 0°). Die über jeder Spalte befindlichen eingeklammeren Zahlen geben die Anzahl Messungsreihen an, aus denen die Zahlen erhalten sind. Die Temperatur in der Glocke war durchschnittlich 20° C.

Wasserstoff.

P	$\delta = 0{,}1^{(2)}$	$0{,}2^{(2)}$	$0{,}3^{(3)}$	$0{,}4^{(3)}$	$0{,}5^{(4)}$	$0{,}6^{(2)}$	$0{,}7^{(1)}$	$0{,}8^{(1)}$
2	1,52	1,70	2,01	2,02	2,91		3,31	
4	2,08	2,43	3,19	3,39	4,03	4,79	5,00	5,35
6	2,51	3,15	3,94	4,41	4,98	6,13	6,62	6,85
8	2,86	3,66	4,65	5,24	6,04	7,24	7,90	8,40
10	3,19	4,14	5,35	6,02	7,12	8,21	9,10	9,89
15	3,81	5,28	6,74	7,92	9,32	11,10	11,95	13,05
20	4,27	6,22	8,19	9,79	11,51	13,40	14,58	16,20
25	4,75	7,23	9,59	11,48	13,54	15,56	17,25	18,98
30	5,27	8,25	10,91	13,19	15,54	17,77	19,85	21,98
35	5,89	9,16	12,16	14,69	17,51	19,99	22,55	24,31

P	δ = 0,1(2)	0,2(2)	0,3(3)	0,4(3)	0,5(4)	0,6(2)	0,7(1)	0,8(1)
40	6,52	10,17	13,48	16,21	19,43	22,27	25,10	27,13
45	7,09	11,13	14,79	17,78	21,34	24,49	27,52	
50	7,79	12,02	15,92	19,43	23,20	26,57	29,93	
55	8,59	12,78	17,02	20,98	25,09	28,61	32,25	
60	9,06	13,69	18,80	22,49	26,89	30,74	34,58	
65	9,64	14,92	19,57	23,99	28,78	32,89	36,85	
70	10,05	15,77	20,85	25,43	30,42	34,92	39,08	
75	10,44	16,38	21,75	26,77	32,05	36,80	41,10	

Luft.

P	δ = 0,1(4)	0,2(6)	0,3(5)	0,4(4)	0,5(3)	0,6(5)	0,7(2)	0,8(1)	1,00(1)
2	2,23	2,73	3,44	4,04	4,70	5,12	5,57	6,10	6,25
4	2,84	3,80	4,76	5,75	6,87	7,63	8,49	8,90	9,50
6	3,24	4,85	6,21	7,43	8,75	10,04	10,96	11,60	12,50
8	3,65	5,80	7,47	9,07	10,57	12,28	13,36	14,10	15,55
10	4,32	6,68	8,76	10,62	12,35	14,24	15,41	16,50	
15	5,83	8,88	11,64	14,04	16,54	19,12	20,70	21,62	
20	6,71	10,98	14,37	17,35	20,51	23,58	25,70	27,25	
25	7,95	12,72	17,00	20,36	24,23	27,82	30,82	32,70	
30	9,14	14,49	19,17	23,40	27,90	31,90	35,66		
35	10,03	16,15	21,62	26,60	31,47	35,99	40,42		
40	10,86	17,83	23,94	29,51	35,13	40,03	44,96		
45	11,65	19,51	26,08	32,13	38,73	44,08	49,52		
50	12,39	20,96	28,13	34,77	42,08	47,87	53,62		
55	13,24	22,37	30,39	37,53	45,45	51,47	58,02		
60	14,02	23,78	32,52	40,28	48,75	55,16	62,30		
65	14,79	25,23	34,68	42,95	51,99	58,96	66,40		
70	15,52	26,72	36,78	45,70	55,24	62,68			
75	16,33	28,29	38,83	48,41	58,49	66,32			

Kohlensäure.

P	δ = 0,1(3)	0,2(3)	0,3(3)	0,4(3)	0,5(4)	0,6(4)
2	2,91	3,75	4,27	4,82	5,38	5,50
4	3,64	4,77	5,73	6,57	7,48	7,91
6	4,33	5,85	7,15	8,28	9,56	10,35
8	4,90	6,90	8,34	9,71	11,18	12,71
10	5,47	7,85	9,81	10,96	12,69	14,26
15	6,86	9,97	12,37	14,09	16,48	18,64
20	8,03	12,35	15,31	17,45	20,01	22,67
25	9,17	14,16	17,92	20,40	23,45	26,68
30	10,27	15,69	19,89	23,07	26,79	30,49
35	11,34	17,21	21,95	25,79	29,64	34,31
40	12,26	19,24	24,04	28,41	32,86	37,99
45	13,13	20,74	25,76	31,01	36,22	41,61
50	13,90	21,63	27,84	33,46	39,18	45,19
55	14,63	22,63	29,75	35,50	42,13	48,70
60	15,27	23,99	31,62	37,99	45,08	52,34
65	15,92	25,35	33,47	40,38	48,13	55,80
70	16,56	26,67	35,40	42,72	50,74	59,09
75	17,21	27,96	37,33	45,02	53,24	62,35

Nach diesen Tabellen kann man für jedes Gas zwei Arten von Curven construiren, indem man entweder das Potential V als Function des Druckes P, bei gleichbleibender Funkenstrecke δ, oder als Function von δ bei constantem P darstellt. Der allgemeine Charakter beider Arten von Curven ist derselbe. Es sind Linien mit einer schwachen, besonders im Anfang gut ausgeprägten Krümmung nach der Abscissenaxe zu. Ihre Form ähnelt derjenigen der Hyperbel; doch zeigte die Rechnung, dass sie nicht innerhalb der Beobachtungsfehler durch die Hyperbelgleichung darzustellen sind, indem sie regelmässige, wenn auch kleinere Abweichungen aufweisen.[1]) Das jedenfalls complicirte Gesetz dieser Linien hielt ich für werthlos zu ermitteln.

Der Einfluss des Druckes auf das Entladungspotential ist bisher nur in Luft, und zwar von Baille[2]) und Macfarlane untersucht. Ersterer hat für Drucke von 25 bis 125 cm Quecksilber das Gesetz aufgestellt, dass das Potential V dem Druck P proportional sei, also V/P eine für jede Funkenstrecke constante Grösse sei, ein Gesetz, welches sich für seine Messungen bestätigt. Er erzeugte den Funken in einem Metallcylinder zwischen zwei Kugeln von 1,5 cm Radius.

Macfarlane mass den Funken zwischen zwei kreisförmigen Scheiben bei niederen Drucken in einer Glasglocke, von der er allerdings nicht schreibt, dass sie vor Influenzwirkungen geschützt war; er fand, dass Potentialdifferenz V und Druck P nach der Form einer Hyperbel voneinander abhängen. Wie seine Potentialwerthe für verschiedene Funkenstrecken bei gewöhnlichem Druck bedeutend kleiner[3]) sind, als die von Baille für dieselben Verhältnisse angegebenen, und als die nach den Baille'schen Untersuchungen aus meinen Werthen für ebene Electroden berechneten, so auch seine Werthe für die Potentialdifferenz bei verschiedenen Drucken.[4])

Baille hat leider nur für Funkenstrecken unter 0,25 cm die Abhängigkeit vom Druck untersucht. Mit den von ihm

1) Siehe Dissertation p. 24.

2) Baille, Ann. de chim. et de phys. (5) **29.** p. 187. 1883.

3) Auch hier wäre nach Jaumann (s. o.) der Einfluss der angewandten Capacitäten in Betracht zu ziehen.

4) Siehe Dissertation p. 25.

gegebenen Werthen stimmen die meinigen (auf gleiche Kugelradien interpolirt) besser überein. Die Uebereinstimmung ist am besten für kleinere Drucke; doch habe ich das Gesetz der Proportionalität zwischen V und P nicht bestätigen können. Die Grösse V/P nimmt nach meinen Messungen mit wachsendem Druck zuerst schnell, dann langsamer ab. Wenn meine Curven genau einer Hyperbelformel folgten, so würde V/P für grosse Drucke allerdings innerhalb weiter Grenzen als constant gelten können, doch noch nicht für Drucke, wie sie Baille angewandt hat. Ich stelle für die Funkenstrecke 0,2 cm einige Werthe von Baille mit den meinigen zusammen. Die Baille'schen Werthe gelten für Electrodenkugeln von 1,5 cm Radius, die meinigen für 1,0 cm Radius.

P	Baille		Paschen	
	V	V/P	V	V/P
95,5	49,77	0,52		
85,5	44,02	0,51		
75,5	35,57	0,47	28,45	0,377
65,5	27,83	0,43	25,38	0,388
55,5	25,02	0,45	22,51	0,406
45,5	21,45	0,47	19,66	0,432
35,5	18,11	0,51	16,31	0,460
25,5	11,31	0,44	12,90	0,506
10			6,68	0,668

In Wasserstoff und Kohlensäure fand ich dasselbe Abnehmen der Grösse V/P. Leider ist die Abhängigkeit der Potentialdifferenz vom Druck nur für Luft, und zwar nur für einige wenige Funkenstrecken von den genannten Beobachtern untersucht. Für andere Gase liegen keine Messungen vor.

Vergleicht man nach meinen Tabellen die zwei Arten von Curven, welche für ein Gas das Potential als Function entweder des Druckes oder der Funkenstrecke darstellen, miteinander, so zeigt sich für beide zunächst aus einer graphischen Darstellung dieselbe Form. Beide sind schwach gekrümmte, fast hyperbelartige Linien. Eine Beziehung zwischen ihnen ergibt sich, wenn man die Producte aus Druck und Funkenstrecke $P.\delta$ bildet und dann diejenigen Werthe von V aus der Tabelle abliest oder interpolirt, welche zu solchen Werthen von δ und P gehören, deren Product den gleichen Zahlenwerth hat. Diese

Werthe von V ergeben sich innerhalb der Fehlergrenzen als gleich, z. B. erhält man aus den Tabellen folgende Zusammenstellung:

Luft $P.\delta = 7,5$

P	δ	V
10	0,75	16,23
15	0,50	16,54
20	0,38	16,75
25	0,30	17,00
30	0,25	16,83
40	0,187	16,86
50	0,15	16,68
75	0,10	16,33
	Mittel	16,65

Luft $P.\delta = 20$

P	δ	V
28,6	0,7	34,30
33,3	0,6	34,63
40,00	0,5	35,13
50,00	0,4	34,77
66,66	0,3	35,39
	Mittel	34,64

Wasserstoff $P.\delta = 7,5$

P	δ	V
10	0,75	9,50
15	0,50	9,32
20	0,38	9,47
25	0,30	9,59
30	0,25	9,53
40	0,187	9,69
50	0,15	9,90
75	0,10	10,44
	Mittel	9,68

Wasserstoff $P.\delta = 20$

P	δ	V
28,6	0,7	19,12
33,33	0,6	19,25
40,00	0,5	19,43
50,00	0,4	19,43
66,66	0,3	20,00
	Mittel	19,45

Kohlensäure $P.\delta = 7,5$

P	δ	V
12,5	0,6	16,45
15,0	0,5	16,48
20,0	0,38	17,02
25,0	0,30	17,92
30,0	0,25	17,79
40,0	0,187	18,38
50,0	0,15	17,77
75,0	0,10	17,21
	Mittel	17,37

Kohlensäure $P.\delta = 20$

P	δ	V
33,33	0,6	33,03
40,00	0,5	32,86
50,00	0,4	33,46
66,66	0,3	34,11
	Mittel	33,37

Die Uebereinstimmung ist für Luft und Wasserstoff sehr gut, für Kohlensäure zwar nicht ganz so gut, aber doch unverkennbar. Es ergaben sich nämlich bei diesem Gase etwas grössere Werthe von V, wenn in dem Product $\delta.P$ das δ sehr kleine Werthe hat. Ein Grund hierfür wird später angegeben

werden. Doch sind die Abweichungen auch in Kohlensäure so gering, dass ich für alle drei Gase folgende Beziehung aufstellen kann:

Für dasselbe Medium ist das Product $P.\delta$ aus Druck und Funkenstrecke die für das Entladungspotential massgebende Grösse. Daraus folgt, dass die zwei verschiedenartigen Curven, von welchen wir oben gesagt haben, dass sie die gleiche Form besitzen, bei geeigner Wahl der Maassstäbe sogar congruent werden. Aus der Tabelle für Luft z. B. kann man die zwei Curven, welche sich fortsetzen von dem Werthe:

$$V = 4{,}32 \text{ für } \delta = 0{,}1 \text{ cm}, \quad P = 10 \text{ cm}$$

leicht ablesen. Man gelangt immer zu gleichen Werthen von V, ob man die Funkenstrecke 0,1 cm vermehrt, oder den Druck um 10 cm, indem man im ersten Fall den Druck constant gleich 10 cm lässt und im zweiten Fall die Funkenstrecke constant gleich 0,1 cm.

Da das Entladungspotential nur von dem Pruducte $P.\delta$ abhängt, habe ich aus den Tabellen in der oben angegebenen Weise für verschiedene Werthe von diesem Product die zugehörigen Werthe von V berechnet und gelange so zu einer neuen Zusammenstellung. Statt des Druckes P ist die ihm proportionale Dichte λ des Gases eingeführt nach der Formel:

$$\lambda = \frac{d}{1 + 0{,}00367\,t}\,\frac{P}{76},$$

in welcher d die Dichte des Gases bei 0^0 und 76 cm Quecksilber bezogen auf Wasser von 4^0 bedeutet. d hat die Werthe für:

Luft 0,001 293, Wasserstoff $0{,}0_4895$, Kohlensäure 0,001 965.

Die Temperatur t des Gases war bei den Messungen durchschnittlich 20^0 C. P bedeutet den Gasdruck in cm Quecksilber von 0^0. Dann ist λ die Dichte des Gases bezogen auf Wasser von 4^0 C bei der Temperatur t und dem Gasdruck P cm Quecksilber von 0^0.

Ich gebe in den folgenden drei Tabellen die berechneten Werthe an: In der ersten Spalte befinden sich die mit 10^5 multiplicirten Werthe $\delta.\lambda$, in der zweiten die Mittel aus den zugehörigen Werthen von V.

Die Abhängigkeit des Potentials V von dem Producte $\lambda.\delta$:

$\delta.P$	Luft		Wasserstoff		Kohlensäure	
	$\lambda.\delta.10^5$	V	$\lambda.\delta.10^5$	V	$\lambda.\delta.10^5$	V
0,2	0,3171	2,23	0,02195	1,52	0,4820	2,91
0,4	0,6342	2,79	0,04390	1,89	0,9640	3,70
0,6	0,9513	3,32	0,06585	2,20	1,446	4,27
0,8	1,269	3,82	0,08780	2,43	1,928	4,83
1,0	1,585	4,42	0,1097	2,82	2,410	5,33
1,2	1,903	4,96	0,1317	3,13	2,892	5,79
1,5	2,379	5,66	0,1646	3,51	3,615	6,46
2,0	3,171	6,73	0,2195	4,09	4,820	7,57
2,5	3,965	7,81	0,2743	4,65	6,025	8,61
3,0	4,758	8,84	0,3293	5,23	7,230	9,68
3,5	5,551	9,81	0,3842	5,76	8,435	10,65
4,0	6,342	10,72	0,4390	6,28	9,640	11,56
4,5	7,137	11,68	0,4939	6,84	10,845	12,43
5,0	7,930	12,48	0,5488	7,29	12,05	13,27
5,5	8,724	13,31	0,6037	7,80	13,26	14,06
6,0	9,513	14,17	0,6585	8,27	14,46	14,81
6,5	10,31	14,89	0,7133	8,75	15,66	15,57
7,0	11,10	15,79	0,7682	9,19	16,87	16,34
7,5	11,90	16,65	0,8232	9,68	18,08	17,37
8,0	12,69	17,44	0,8780	9,96	19,28	17,92
9,0	14,27	19,01	0,9878	10,86	21,69	19,36
10,0	15,85	20,54	1,097	11,69	24,10	20,66
12,0	19,08	23,50	1,317	13,32	28,92	23,31
15,0	23,79	27,89	1,646	15,69	36,15	27,27
20,0	31,71	34,64	2,195	19,45	48,20	33,37
25,0	39,65	41,54	2,743	23,09	60,25	39,19
30,0	47,58	48,16	3,293	26,68	72,30	45,09
35,0	55,51	54,36	3,842	30,18	84,35	51,07
42,0	66,60	62,49	4,609	34,75	101,2	59,09
45,0	71,37	66,16	4,939	36,71	108,5	62,35

In Fig. 3 sind die entsprechenden Curven construirt, indem ich als Abscissen die Werthe $P.\delta$, als Ordinaten in $1/2$ so grossem Maassstabe die zugehörigen Werthe von V aufgetragen habe.

Die physikalische Bedeutung der gefundenen Beziehung ist folgende: Sei die kürzeste Entfernung der Electroden δ und die Dichte des Gases zwischen den Electroden λ, so ist das zur disruptiven Entladung erforderliche Potential nur abhängig von dem Product $\lambda.\delta$. Sei nach Maxwell[1]) die zwischen den Electroden befindliche Schicht des Mediums mit einem bestimmten Widerstande gegen die electrische Entladung behaftet,

1) Maxwell, Electr. u. Magn. § 57.

und heisse derselbe, welcher bei dem Entladungspotentiale durch einen Funken durchbrochen wird, die „electrische Festigkeit“ (electric strength) dieser Schicht, dann findet diese Grösse ihr Maass in dem Entladungspotentiale. Die electrische Festigkeit der Schicht ist demnach nur abhängig von dem Producte $\lambda . \delta$. Die Bedingung, dass dies Product denselben Zahlenwerth beibehalten soll, sagt aus, dass auf der kürzesten Entfernung zwischen den Electroden, z. B. innerhalb der die nächsten Electrodenpunkte verbindenden Kraftröhre, die Anzahl der Molecüle die gleiche bleibe. Ein Wachsen von λ hat ein Abnehmen von δ und damit eine Verminderung des mittleren Abstandes der Molecüle längs δ zur Folge, wenn ihre Anzahl dieselbe bleiben soll. Es folgt:

Das Entladungspotential und damit die electrische Festigkeit der Zwischenschicht ist nur abhängig von der Anzahl und nicht von den mittleren Abständen der Molecüle in derselben. Oder: Die Schlagweite (bei demselben Potential) ist proportional den mittleren Weglängen der Molecüle in der Zwischenschicht.[1])

Diese Beziehung ist durch meine Versuche zunächst nur für constante Temperatur nachzuweisen; indess ergibt sich unter Hinzuziehung der in neuester Zeit von P. Cardani[2]) gefundenen Thatsache, dass das Entladungspotential dasselbe bleibt, wenn man die Luft zwischen den Electroden bei constant bleibendem Volumen bis 300° C erhitzt, dass die electrische Festigkeit der Zwischenschicht auch unabhängig ist von der relativen Geschwindigkeit der Gasmolecüle gegen einander und nur allein durch ihre Anzahl bedingt ist.

Vergleicht man schliesslich noch die für das Entladungspotential in den drei verschiedenen Gasen bei sonstiger gleicher Anordnung gefundenen Werthe, so ist Folgendes zu bemerken: Die Curven für Luft und Wasserstoff verlaufen fast ähnlich; diejenigen für Kohlensäure schneiden die entsprechenden für Luft, und zwar sowohl diejenigen, welche das Potential in seiner Abhängigkeit vom Druck oder der Funkenstrecke darstellen, als

1) Abgesehen von dem geringen Einfluss der Temperatur auf die mittleren Weglängen gilt dieser Satz unabhängig von einer eventuellen Temperaturänderung.

2) Cardani, Rend. della R. Acc. dei Lincei. 6. p. 44—57. 1888.

diejenigen, in welchen das Potential V von dem Producte $\delta . P$ abhängt.

Wenn die Potentialdifferenz V_G, welche in einem Gase G von bestimmtem Zustand einen Funken von angegebener Länge hervorbringt, als Maass für die electrische Festigkeit dieser Gasschicht gelten kann, so auch ferner das Verhältniss dieser Potentialdifferenz V_G zu derjenigen V_L, welche unter übrigens gleichen Verhältnissen den Funken in Luft erzeugt, also V_G / V_L, als Maass der „specifischen electrischen Festigkeit“ verglichen mit Luft. In der folgenden Tabelle sind einige Werthe von V_H / V_L und V_{CO_2} / V_L für Wasserstoff und Kohlensäure zusammengestellt, wie sie sich für verschiedene Drucke und Funkenstrecken aus den Tabellen ergeben. Die oberen Zahlen jeder Rubrik geben V_H / V_L, die unteren V_{CO_2} / V_L. In einer zweiten Tabelle finden sich, aus der betreffenden Tabelle berechnet, die specifischen electrischen Festigkeiten von Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Werthen von $P . \delta$ oder bei verschiedener Anzahl der zwischen den Electroden befindlichen Molecüle.

Spec. el. Festigkeit von Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Werthen von $P . \delta$

$P . \delta$	Spec. el. Stärken	
	Wasserst.	Kohlens.
0,2	0,682	1,31
1,0	0,638	1,21
1,5	0,620	1,14
3,0	0,592	1,10
4,0	0,586	1,08
5,0	0,584	1,06
6,0	0,584	1,05
7,0	0,582	1,04
8,0	0,571	1,03
9,0	0,570	1,02
10	0,569	1,01
15	0,563	0,978
20	0,561	0,963
25	0,556	0,944
30	0,554	0,937
35	0,555	0,939
42	0,556	0,946
45	0,555	0,942

Specifische electrische Festigkeit von Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Funkenstrecken und Drucken.

P in cm Q.	δ=0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
4	0,733	0,639	0,670	0,590	0,587	0,628	0,589	0,601
	1,28	1,26	1,20	1,14	1,09	1,04		
8	0,781	0,631	0,623	0,578	0,571	0,590	0,591	0,596
	1,34	1,19	1,12	1,07	1,06	1,04		
15	0,653	0,595	0,579	0,564	0,564	0,575	0,577	0,604
	1,18	1,12	1,06	1,00	0,996	0,975		
25	0,597	0,568	0,564	0,564	0,559	0,559	0,560	0,581
	1,15	1,11	1,05	1,00	0,968	0,959		
35	0,587	0,567	0,562	0,552	0,556	0,551	0,558	
	1,13	1,07	1,02	0,970	0,942	0,953		
45	0,608	0,571	0,567	0,553	0,551	0,556	0,556	
	1,13	1,06	0,988	0,965	0,935	0,944		
55	0,649	0,572	0,560	0,559	0,552	0,556	0,556	
	1,11	1,01	0,979	0,946	0,927	0,946		
65	0,652	0,591	0,564	0,558	0,554	0,558	0,555	
	1,08	1,01	0,965	0,941	0,926	0,946		
75	0,639	0,578	0,560	0,553	0,548	0,555		
	1,05	0,988	0,962	0,930	0,910	0,940		

Für Wasserstoff zeigt sich ein sehr geringes Abnehmen der specifischen electrischen Festigkeit mit wachsenden Funkenstrecken oder Drucken. Für Funkenstrecken über 0,3 cm und Drucke über 30 cm ist sie als constant zu betrachten, und zwar gleich 0,555. Für Kohlensäure dagegen findet eine bedeutendere Abnahme sowohl mit wachsenden Funkenstrecken, als Drucken statt. Die specifische electrische Festigkeit nimmt für dieses Gas von 1,37 bis 0,910 ab, und zwar mit ziemlicher Regelmässigkeit

Messungen über das Entladungspotential in Wasserstoff und Kohlensäure liegen abgesehen von denjenigen Faraday's vor von Baille[1]) und G. A. Liebig, indessen nur für Atmosphärendruck. Die Electroden Liebig's waren Kugelcalotten von 9 cm Krümmungsradius. Die aus seinen Zahlen berechneten specifischen electrischen Festigkeiten sind in folgender Tabelle angegeben. Die Baille'schen Werthe (für den Radius 1,5 cm) stimmen besonders in Kohlensäure gar nicht mehr mit den meinigen; doch sagt er selbst, dass er bei diesem Gas grosse Schwankungen in den Beobachtungsresultaten gehabt hat, z. B. Werthe von 63,5 bis 35,6 für ein und dieselbe Grösse. Ich führe auch seine Werthe für die specifische electrische Festigkeit an. Für Wasserstoff sind die Zahlen von Baille kleiner, als die von mir erhaltenen, aber constant, diejenigen von Liebig grösser, aber nicht constant. Für Kohlensäure zeigen alle Werthe die Abnahme mit wachsender Funkenstrecke, und die Liebig'schen stimmen besser mit den meinen, als die Baille'schen.

Die folgende Tabelle gilt für 75 cm Quecksilberdruck.

Specifische electrische Festigkeit.

δ cm	Wasserstoff			Kohlensäure		
	Baille	Liebig	Paschen	Baille	Liebig	Paschen
0,1	0,49	0,873	0,639	1,67	1,20	1,05
0,2	0,49	0,787	0,578	1,24	1,16	0,988
0,3	0,50	0,753	0,560	0,94	1,07	0,962
0,4	0,50	0,704	0,558	0,76	1,03	0,930
0,5	0,50	0,670	0,548		0,994	0,910
0,6		0,656	0,555		0,974	0,940

1) Baille, Ann. de chim. et de phys. (5) **29.** p. 187. 1883.

Bei der Funkenlänge 0,5 cm und Atmosphärendruck hat Macfarlane für V_{CO_2}/V_L gefunden 0,95, Faraday 0,92, sodass mein Werth 0,91 mit diesen besser stimmt, als mit denjenigen von Liebig und Baille.

Schluss. — Die electrostatische Kraft im Dielectricum wäre:

$$R = \frac{V}{\delta}(1 + \varepsilon),$$

wo ε eine von der Gestalt des Electrodensystems abhängige Correctionsgrösse von um so geringerem Betrage bedeutet, je grösser der Kugelradius, und je kleiner die Entfernung δ ist. Die auf die Flächeneinheit ausgeübte „Spannung" p drückt sich aus durch:

$$p = \frac{R^2}{8\pi}.$$

Aus den Tabellen ergiebt sich unter Vernachlässigung von ε, dass R und p mit wachsenden Funkenstrecken erst schnell, dann langsam abnehmen. Für kleine δ hat R eine beträchtliche Grösse. Andere Beobachter, z. B. Thomson und Macfarlane, welche fast ebene Platten als Electroden benutzten und ε vernachlässigen durften, haben dies Resultat bereits gefunden und die Vermuthung aufgestellt, dass diese Kraft R für sehr grosse Funkenstrecken constant wird. Als Erklärung für die beträchtlichen Werthe von R bei sehr kleinen Funkenstrecken macht Maxwell[1]) unter anderem folgende Annahme: Die an der Oberfläche der Electroden condensirten Gasschichten stossen bei sehr kleinem Abstande δ aneinander und bilden infolge dessen eine Schicht von grösserer Dichte, also nach früheren Auseinandersetzungen grösserer electrischer Festigkeit. Wenn diese Annahme richtig ist, müsste ein Gas, welches eine dichtere Oberflächenschicht bildet, als die Luft, für kleinere Funkenstrecken eine bedeutendere Zunahme der electrischen Festigkeit aufweisen, als die Luft. Die Kohlensäure ist nun ein solches Gas. Sie wird von porösen Körpern in weit grösserer Menge absorbirt, als z. B. Wasserstoff, und bildet, wie alle leichter condensirbaren Gase, eine weit dichtere Ad-

1) Maxwell, Electr. und Magn. I. Uebers. v. Weinstein. 1883. § 57.

häsionsschicht an glatten Oberflächen, als die Luft, weshalb auch die Moser'schen Hauchbilder am deutlichsten in einer Kohlensäureatmosphäre wurden. Aus meinen Potentialwerthen folgt nun, dass das Entladungspotential und die electrostatische Kraft R für kleine Funkenstrecken in Kohlensäure allerdings grösser sind, als in Luft, während die Zahlen bei grösseren δ sogar noch kleiner ausfallen, als in Luft. Ferner war bereits oben darauf aufmerksam gemacht, dass in Kohlensäure bei gleichem Zahlenwerthe des Productes $P.\delta$ nicht so constante Werthe für das Entladungspotential erhalten werden, wie in Wasserstoff und Luft, sondern etwas grössere, wenn δ sehr klein ist. Auch erhielt Liebig, welcher als Electroden fast ebene Platten benutzte, also Schichten von grösserer Breite, als Baille und ich, bei kleinen Funkenstrecken für V_{CO_2}/V_L noch grössere Werthe.

Dass die Oberflächenschicht bei ihrer im Verhältniss zu den angewandten kleinsten Funkenstrecken (0,1 cm) noch sehr geringen Dicke einen solchen Einfluss habe, dass sie allein als Grund des Zunehmens der specifischen electrischen Festigkeit mit abnehmender Funkenstrecke anzusehen ist, möchte ich nicht behaupten. Es findet ja nach den Tabellen bei den grössten Funkenstrecken auch ein Zunehmen derselben mit abnehmendem Drucke statt. Ob diese Grösse demnach überhaupt als eine Constante anzusehen ist, lasse ich dahingestellt.

Schliesslich sei es mir gestattet, den Herrn Professoren Kundt und F. Kohlrausch, sowie Herrn Dr. Czermak meinen verbindlichsten Dank für das der Arbeit gewidmete Interesse auszusprechen.

Erklärung zu Fig. 1.

In der Figur bedeutet B die Leydener Batterie, W die Potentialwage, H die Holtz'sche Maschine, R das Righi'sche Reflexionselectrometer, F das Fernrohr mit Scala, T die Transmission zur Drehung der Holtz'schen Maschine, A die Vorrichtung zum Ableiten der geladenen Theile zur Erde, E die zur Gasleitung führenden Drähte, D die isolirten Kupferdrähte, V Luftpumpenteller, Glasglocke und Funkenmikrometer, G ein Galvanoskop, K ein Daniell, L die Luftpumpe, X die Trocken- und Filtrirapparate für die Gase, Q Quecksilbernäpfchen, M das Manometer, I das Inductorium nebst Telephon.

V. *Ueber electrische Ströme, entstanden durch elastische Deformation; von Ferdinand Braun.*

(Aus den Sitzungsber. d. königl. preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin. phys.-math. Cl., vom 19. Juli 1888; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Erste Mittheilung.)

---

1. Allgemeine Betrachtungen, die ich früher mitgetheilt habe, veranlassten mich, nach electrischen Strömen zu suchen, welche durch Druckänderungen in den Contactstellen metallischer Leiter auftreten. Bei dieser Gelegenheit fiel es mir auf, dass durch rasches Biegen von mässig dicken Metalldrähten, deren Enden zu einem Thermomultiplicator führten, die Magnetnadel desselben abgelenkt wurde. Es wirken hier mehrere Umstände, welche Veranlassung zu einer solchen Ablenkung sein könnten: Bewegung der Drahtenden in Luftschichten anderer Temperatur, erdmagnetische Induction, Erwärmen beim Biegen. Wie ich in Wiedemann's Galvanismus[1]) fand, sind Ströme bei solchen Vorgängen auch schon beobachtet worden[2]); sie werden von G. Wiedemann als Thermoströme gedeutet, was für eine Anzahl der Versuche Volpicelli's sicher zutrifft. Nach meinen später mitzutheilenden Beobachtungen glaube ich, dass die von den genannten Beobachtern gefundenen Wirkungen vielfach auch auf erdmagnetischer Induction beruhen.

2. Combinationen verschiedener Versuche schienen mir aber dafür zu sprechen, dass in den von mir beobachteten Wirkungen auch Effecte von seither noch nicht genau bekanntem Ursprung sich verstecken möchten, und veranlassten mich, verschiedenes Material zu prüfen. Besonders grosse Wirkungen fand ich bei Nickeldrähten. Die Nadel des Spiegelmultiplicators wich bei starkem Biegen eines geraden 1,3 mm dicken Drahtes um 7 bis 14 Scalenth. nach der einen Seite, ebensoviel nach der anderen Seite, wenn der Draht wieder gerade gebogen wurde. Die Erscheinungen waren aber sehr unbestimmt und nicht unter eine Regel zu fassen;

---

1) G. Wiedemann, Galvanismus (2. Aufl.). 1. p. 863.

2) Sullivan, Phil. Mag. (3) 27. p. 261. 1845. Volpicelli, Compt. rend. 74. p. 44. 1872.

es war kein Zusammenhang der Richtung des entstehenden Stromes mit dem Sinne der Gestaltsänderung erkennbar. Ich suchte daher nach einer Versuchsform, welche dieser Bedingung genügt, womöglich auch stärkere Wirkungen liefert und sie bequemer verfolgen lässt. Gerade Drähte von 1 bis 2 m Länge geben bei Aenderung der Spannung um ± 10 kg nicht $^1/_{10}$ Scalentheil Ablenkung. Wickelt man dagegen einen oder einige Meter Draht zu einer Spirale von etwa 25 mm Weite und verbindet die Enden mit einem Multiplicator grosser Empfindlichkeit, so zeigt die Nadel beim Ausziehen der Spule um etwa 1 bis 2 cm einen Stromstoss in einer gewissen Richtung an; lässt man, nachdem die Nadel in Ruhe gekommen ist, die Spirale wieder in ihre ursprüngliche Form zurückkehren, so entsteht ein gleich starker Stromimpuls nach der anderen Seite. Spannt man an und ab im Tempo der Nadelschwingungen, so lässt sich ihre Bewegung in bekannter Weise vergrössern und leicht bis zu ± 50 Scalentheile und darüber bringen. Auf- und Abwickeln einer Spule (also Bewegungen, wie sie beim Aufziehen oder dem freiwilligen Abrollen einer Uhrfeder entstehen) geben keinen Strom.

3. Man könnte an einen Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften des Nickels denken; indessen zeigen gleiche Spiralen aus Eisendraht eine viel kleinere Wirkung. Auch erdmagnetische Induction kann nicht die Ursache sein — denn, schaltet man die Spule in der entgegengesetzten Richtung in den Galvanometerkreis, so kehrt sich auch der Sinn der Nadelbewegung um. Man könnte denken, in den Windungen der Spirale circulirten schon von Anfang an schwache Ströme, und die beobachteten seien nur die Folge gegenseitiger Induction; — schickt man aber von vornherein einen Strom durch die Spule (indem man einfach die Contactstelle mit dem Leitungsdraht durch die Hand erwärmt), so bleibt der beim Ausziehen entstehende Strom nach Richtung und Grösse ungeändert, welches auch die Richtung des constanten, die Spule durchfliessenden Stromes ist. Inductionsströme dagegen, welche der relativen Bewegung der Stromkreise ihre Entstehung verdanken, müssten sich mit der Richtung des constanten Stromes umkehren.

4. Räthselhaft bleibt, wie bei einer solchen Spule eine

Richtung bevorzugt sein kann. Es schien mir nur die Annahme übrig zu bleiben, dass die Richtung, in welcher der Draht bei seiner Herstellung das Zieheisen passirt hat, massgebend sei. Bei diesem Vorgang gleiten infolge der inneren Zähigkeit Cylinder an coaxialen Cylindern vorüber, wie in einer strömenden Flüssigkeit, und Punkte, welche vorher auf einer zur Axe senkrechten Ebene lagen, werden nach dem Ziehen eine kuppenförmige Fläche bilden, wie die leuchtenden Schichten in einer Geissler'schen Röhre. Diese Zugrichtung könnte daher von Einfluss sein. Der Versuch hat diese Voraussicht thatsächlich bestätigt. Wurde eine Nickelspirale, welche die Erscheinung gut zeigte, ausgeglüht, so war der Effect verschwunden. Liess man sie den Drahtzug senkrecht zum magnetischen Meridian in einer gemerkten Richtung passiren, wickelte sie wieder zu einer Spirale und schaltete sie in den Multiplicatorkreis, so gab Ausziehen einen Strom, welcher in der Spirale gegen die Richtung, in welcher der Draht durch das Zieheisen gegangen war, floss. In der wieder ausgeglühten Spirale war kein Strom mehr bei Deformation nachweisbar; zog man den Draht aber durch das Zieheisen in der zur gemerkten entgegengesetzten Richtung, so war der Effect wieder da, und der Strom ging jetzt bei Verlängerung der Spirale gegen diese neue Zugrichtung. Es ist mir unter allen seither untersuchten Spiralen, bei denen die Richtung, in welcher der Draht gezogen war, bekannt war, keine Ausnahme von diesem Satze vorgekommen, vorausgesetzt, dass sie vorher stark (bis nahe zur Weissgluth) erhitzt und, bei wiederholtem Ziehen, stets in der gleichen Richtung und ostwestlicher Lage durch das Ziehloch gegangen waren.

5. Aus einer Spule von Nickeldraht, die so lange geglüht war, bis sie keinen bemerkenswerthen Strom mehr gab, zog ich einen langen Draht, zerschnitt denselben in mehrere gleiche Stücke von etwa Meterlänge, bemerkte an jedem derselben die Zugrichtung und wickelte aus dem ersten Stück eine rechts gewundene, aus dem zweiten eine links gewundene und so fort. Dann zeigte sich, dass der Strom, welcher bei einer Verlängerung der Spulen entsteht, bei den rechts gewundenen gegen die Richtung ging, in welcher der Draht

das Zieheisen passirt hatte; bei den links gewundenen ging er umgekehrt mit der Zugrichtung. Rechts und links gewundene Spiralen verhalten sich also entgegengesetzt. Daraus erklärt sich, warum bei An- und Abspannen eines geraden Drahtes kein Effect zu beobachten ist.

6. Ich erlaube mir, für diese Ströme den Namen Deformationsströme vorzuschlagen. Der beim Ausziehen auftretende Strom soll Dilatationsstrom, der andere Contractionsstrom genannt werden. Die Richtung, in welcher der Draht das Loch passirt hat, will ich kurz die (positive) Axe des Drahtes nennen. Bei Nickel geht der Dilatationsstrom in rechts gewundenen Spiralen gegen die Axe; solche Stoffe sollen negative heissen.

Ertheilt man dem Nickeldraht eine longitudinale Magnetisirung der Art, dass am gezogenen Ende ein Südpol entsteht, so werden die Wirkungen dadurch verstärkt.

In diamagnetischen Metallen habe ich Deformationsströme bisher nicht mit Sicherheit nachweisen können. In Eisen und Stahl scheinen sie vorhanden zu sein, aber ungleich schwächer als in Nickel. Es kommen dort Nebenwirkungen hinzu, welche die einfachen Erscheinungen trüben; auf diese werde ich in einem zweiten Aufsatze eingehen. Ich werde daselbst auch den Nachweis führen, dass die hier beschriebenen Ströme nicht aus bekannten Erscheinungen magnetelectrischer Induction erklärbar sind.

7. Die Höhe der Schraubengänge der Spiralen ist (innerhalb gewisser, aber sehr weiter Grenzen) ohne wesentliche Bedeutung. Liegen die Windungen eng zusammen, und gibt Ausziehen negativen Strom, so entsteht bei der nachherigen freiwilligen Contraction der Spirale positiver Strom. Sind die Windungen in der natürlichen Gestalt der Spule schon durch Zwischenräume von mehreren Millimetern getrennt, so gibt Nähern der Windungen durch eine äussere Kraft denselben Effect, wie wenn diese Bewegung durch die Eigenelasticität der Spule ausgeführt wird. Man kann kurz sagen: Verkürzung der Spule gibt bei rechts gewundenen Nickelspiralen stets positiven, Verlängerung negativen Effect.

Man überzeugt sich leicht, dass caet. par. die in Bewegung gesetzte Electricitätsmenge jedenfalls in erster An-

näherung proportional ist der Verlängerung. Ebenso, dass sie bei gleicher Deformation der einzelnen Windungen im Verhältniss der Zahl der deformirten Windungen steht. Man braucht nur eine Anzahl derselben ruhen zu lassen und die anderen auszuziehen.

Solche electromotorische Spulen lassen sich wie galvanische Elemente neben- und hintereinander combiniren, und ihre Wirkungen lassen sich damit jedenfalls so steigern, dass man selbst für rohe Instrumente gut nachweisbare Ströme erhält.

Da, soweit ich sehe, nicht anzunehmen ist, dass derjenige Theil der mechanischen Deformationsarbeit, welcher zur Entstehung electrischer Energie Veranlassung gibt, vorher die Energieform der Wärme durchmacht (im Gegentheil eine solche Voraussetzung der Grösse weiter unten besprochener Wirkungen sogar zu widersprechen scheint), so ist ein directer und damit vollständiger Umsatz der mechanischen in electrische Energie anzunehmen. Insofern könnte die Erzeugung der Ströme sogar ökonomisch sein. Den Inductionsströmen gegenüber sind sie vielleicht im Nachtheil, weil durch innere Reibung immer mechanische Arbeit verloren geht.

8. Um einen Vergleich der Intensität der Deformationsströme mit den durch Induction hervorgebrachten zu ermöglichen, diene die folgende Angabe. Eine Nickelspule aus 1,3 mm starkem Draht hatte auf eine Länge von 8 cm 24 Windungen von je 2,5 cm Durchmesser. Zog man sie um 1,7 cm aus und liess sie dann wieder in ihre Gleichgewichtslage zurückschnellen, so konnte die Galvanometernadel durch Multiplication auf $\pm$ 30 Scalenth. Schwingungsbogen gebracht werden. Es wurde nun conaxial in die Nickelspule ein Solenoid aus Kupferdraht gelegt, welches auf eine Länge von 15,5 cm 90 Windungen enthielt; sein Durchmesser war 1,5 cm. Man schloss und öffnete in dem Solenoid einen constanten Strom und bestimmte die Stärke des constanten Stromes, welcher in der Nickelspule die gleiche Electricitätsmenge inducirte, die man vorher durch Deformationsströme erhalten hatte. Diese Stromstärke ergab sich zu 5,5 Ampères. — Für mein Galvanometer war 1 Scalenth. $= 1{,}5 \,.\, 10^{-6}$ Amp.; die einfache Schwingungsdauer betrug

2 Sec. Bei anderen Versuchen war 1 Scalenth. $=0{,}7 \cdot 10^{-6}$ Amp.; die einfache Schwingungsdauer = 4 Sec.

9. Taucht man eine der beschriebenen Spulen rasch, aber ohne sie dabei zu deformiren, in erwärmtes Petroleum, so entsteht ein kurz andauernder Strom. Bringt man, nachdem derselbe abgelaufen ist, die Spule in ein Petroleumbad von Zimmertemperatur zurück, so entsteht ein gleich starker Strom in entgegengesetzter Richtung. Rasche Erwärmung gibt denselben Effect wie Ausziehen, rasche Abkühlung wie Contraction. Wird eine Spule nur theilweise, etwa mit der linken Hälfte der Windungen eingetaucht, so entsteht ein schwächerer Strom; taucht man dann auch die andere ein, so entsteht ein weiterer Strom in gleicher Richtung wie der erste. Ob man links oder rechts zuerst eintaucht, ist ganz gleichgültig. Ebenso verhält es sich, wenn man zuerst die Windungen nur bis zur Hälfte einsenkt und nachher erst ganz. Es können dies also keine „secundären" Thermoströme sein.

Wichtig ist es aber (und dieser Umstand allein macht bei Nickel Schwierigkeiten), dass der Draht homogen ist, d. h. das bei dauerndem Verweilen der Spule in dem Bade höherer Temperatur kein constanter Thermostrom auftritt. Da nun zwischen den beiden aus dem Bade herausragenden Enden der Nickelspule ein Draht von etwa 2 m Länge liegt, so kann es nicht befremden, wenn diese Stellen sich öfters wie thermoelectrisch heterogene Körper verhalten. Dann werden aber, zumal bei einer schlecht gedämpften und langsam schwingenden Magnetnadel, die Bewegungen derselben so complicirt werden, dass sie kaum noch zu deuten sind. Bei einem thermoelectrisch homogenen Drahte dagegen sind die Erscheinungen ganz bestimmt; die Ströme kehren sich um, wenn man eine Rechtsspule in eine Linksspule umwickelt, und umgekehrt; z. B. gab eine Spirale (Nr. 1_a; Länge 9 cm; $21\frac{1}{2}$ Windungen von 2,5 cm Durchmesser; Draht = 1,3 mm Durchmesser; Widerstand = 0,2 S.-E.) bei einer Längenänderung von 3,2 cm den Dilatationsstrom -41, den Contractionsstrom $+42$. Bei Temperaturänderung von 30 bis 88° gab sie als Erwärmungsstrom: -27, -33, -31; als Abkühlungsstrom $+30$, $+34$, $+25$. Die Spule war dabei

rechts gewickelt. — In eine Linksspule verwandelt, gab sie (die Dimensionen und die aufgerollte Drahtlänge waren etwas anders), ebenso wie vorher in den Stromkreis geschaltet, den Dilatationsstrom +26, Contractionsstrom —26. Erwärmungsstrom +27, Abkühlungsstrom —25. — Eine andere Spule von ähnlichen Dimensionen wurde erst als Linksspule geprüft, dann zu einer Rechts- und nachher wieder zu einer Linksspule gewickelt. Sie gab als:

	Linksspule	Rechtsspule	Linksspule
Dilatationsstrom . . .	+ 61	— 50	+ 40
Contractionsstrom . .	— 62	+ 55	— 40
Erwärmungsstrom . .	+ 57	— 53	+ 24
Abkühlungsstrom . .	— 57	+ 54	— 24

Diese Erwärmungs- und Abkühlungsströme stehen zu den Dilatations- und Contractionsströmen genau in derselben gegenseitigen Beziehung, welche die Herren Curie für pyroelectrische und Deformationsladung bei vielen hemimorphen Krystallen gefunden haben.

10. Die Analogie mit den pyroelectrischen Erscheinungen ist so in die Augen springend, dass man sich fragen muss, ob eine Reciprocität zwischen electrischem Strom und mechanischer Deformation besteht. Falls eine solche vorhanden ist, so muss nach dem Princip der autostatischen Systeme[1]) ein Strom, welcher in der Richtung des Dilatationsstromes fliesst, Contraction bewirken und umgekehrt. Die Beobachtung bestätigt diesen Schluss. An die unterste Windung einer vertical gehaltenen Spirale von 3 mm dicken Draht, welche zwölf Windungen von 2,8 cm Durchmesser auf eine Länge von 6 cm enthielt, war ein kleines Metallstäbchen gelöthet und die Spirale am oberen Ende eingeklemmt; das untere bewegliche Ende tauchte in Quecksilber. Auf das kleine Stäbchen wurde ein horizontal liegendes Mikroskop mit Ocularmikrometer eingestellt. Man leitet den Strom eines grossen Bunsenelementes hindurch. In der That fand bei der einen Stromrichtung Dilatation, bei der anderen Contraction statt, und zwar genau dem Sinne des obigen Principes entsprechend. Die Bewegung war hier nur klein; für die eine Stromrichtung +2 Scalenth., für die andere —1 Sca-

1) Braun, Wied. Ann. 33. p 337. 1888.

lenth. (1 Scalenth. etwa 0,01 mm), aber deutlich sichtbar. Ein Einfluss der Erwärmung war nicht bemerkbar; die Bewegung entstand momentan, und das Stäbchen blieb dann ruhig stehen. Electrodynamische Anziehung und Erwärmung könnten nie eine mit der Stromrichtung wechselnde Bewegung geben. Die Wirkung des Erdmagnetismus auf das freie Spulenende konnte durch einen untergelegten Magnetstab compensirt werden; sie war unmerklich klein, ausserdem würde sie die eingetretene und allein entscheidende Dilatation der Spule (nach der gewählten Lage derselben) verkleinert haben.

Eine andere Spirale aus dünnerem Draht (1,3 mm), ebenso untersucht, gab mehr als ± 10 Sclth. ersten Ausschlag. Bei dieser dünneren Spule war ein Einfluss der Stromwärme (Intensität = 7,5 Amp.) bemerkbar, daher wurde nur der erste Ausschlag beobachtet. Die Bewegung dieser Spule und der Sinn derselben sind schon mit blossem Auge zu sehen. Wie zu erwarten, verhalten sich auch hier rechts und links gewundene Spulen verschieden, aber stets ist die Gegenseitigkeit der drei Beziehungen gewahrt. Kupfer- und Messingspulen zeigten nur Contraction.

11. Man wird auf die Frage geführt, ob hier auch Verschiedenheiten der Leitungsfähigkeit je nach der Stromrichtung vorliegen. Dahin zielende Versuche haben mir keinen Einfluss ergeben. Der Widerstand ändert sich für schwache Ströme (0,1 bis 0,05 Amp. pro qmm Querschnitt) mit der Stromrichtung höchstens um $^1/_{600}$, ich glaube sogar, wenn überhaupt, höchstens um $^1/_{3000}$ seines Werthes. Ich will jedoch nicht in Abrede stellen, dass nicht vielleicht kleine Unterschiede bestehen können. In der That wäre es sonderbar, wenn der Strom eine jedenfalls der ersten Potenz seiner Intensität proportionale mechanische Aenderung hervorbrächte, die sich nicht auch im Widerstand aussprechen sollte.

Immerhin wäre es nicht ohne Analogie, dass das electrische Verhalten eines Körpers nach verschiedenen Richtungen mit seinem sonstigen nicht parallel geht. Dielectrica z. B. zeigen im electrischen Felde optische Doppelbrechung; diese lässt sich sogar, wie Röntgen gezeigt hat, noch bei destillirtem Wasser nachweisen. Es ist also ohne Frage auch eine vom Strom durchflossene Salzlösung optisch nicht

mehr isotrop. Dagegen bleibt sie es für den electrischen Widerstand, ebenso wie die Dielectricitätsconstante keinen Unterschied parallel und senkrecht zu den Kraftlinien zeigen kann. Eine einfache Ueberlegung führt zu der Nothwendigkeit dieses Resultates. Wäre es nämlich nicht der Fall, so müsste Folgendes eintreten. Man denke sich auf einer Niveaufläche des statischen oder des Stromfeldes zwei Electroden angebracht und diesen durch Ladung gleichfalls einen Potentialunterschied ertheilt. Aenderte nun die Ladung der Feldelectroden die Potentialdifferenz der Niveauelectroden, so würden, da dieser Einfluss ein gegenseitiger sein muss, alle Ladungen im einen oder anderen Sinne sich fortwährend ändern — was offenbar in der Natur nicht eintritt.

12. Dass für grössere Stromstärken aber der Widerstand der Nickelspiralen, wenn auch wenig, mit der Richtung wechseln muss, geht daraus hervor, dass Ausziehen der Spulen den Widerstand etwas vergrössert. Beim Abspannen geht er wieder auf seinen Anfangswerth zurück. Die Aenderungen, welche ich beobachtete, waren etwa $^1/_3$ Proc. Aus den oben mitgetheilten Thatsachen folgt in Verbindung mit dieser Widerstandsänderung, dass jedenfalls bei einer frei beweglichen (belasteten) Spule der Widerstand nicht von der Stromstärke unabhängig sein kann, vielmehr bei constanter Temperatur sich der ersten Potenz derselben proportional ändern muss. Er wird damit von der Stromrichtung abhängig.

13. Aendert man bei gleicher Dicke und Länge des Drahtes die Weite der Spulen oder die Ganghöhe der Schrauben über ein gewisses Maass, so ändern sich auch die Effecte. Immer aber bleiben, soweit die seither mehr qualitativen Versuche einen Schluss gestatten, Deformationsstrom, Erwärmungsstrom und Deformation durch den Strom einander proportional.

14. Während ein Nickeldraht durch das Zieheisen geht, treten kräftige Ströme in ihm auf; sie werden besonders intensiv, wenn er bereits mehrere Löcher passirt hat. Ein Durchziehen um 10 cm kann dann schon einen Ausschlag von 600 bis 800 Sclth. bewirken. Nach meinen seitherigen Erfahrungen fliessen diese Ströme stets gegen die Zugrichtung. Sie verhalten sich also wie der Dilatationsstrom in

rechts gewundenen Spiralen. Als ich aber eine links gewundene Spirale so lange erhitzt hatte, dass sie nur noch geringe Effecte gab, sie dann streckte und so durch das Eisen ziehen liess, dass ein Strom in der Zugrichtung hätte entstehen müssen, falls man ihn als Dilatations- oder Erwärmungsstrom auffassen wollte, so floss der beobachtete Strom doch gegen die Zugrichtung.

15. Die Unterscheidung zwischen Rechts- und Linksspulen, welche ich seither gemacht habe, lässt sich umgehen, indem man beide aus dem gleichen Falle ableitet und damit die allgemeinste Fassung für sämmtliche Thatsachen erhält. Man denke sich eine flache Spirale (wie eine Uhrfeder) gewickelt und diese in der Weise deformirt, dass man etwa das äussere Ende festhält und das innere aus der Windungsebene herausbewegt; je nachdem man die Bewegung im einen oder anderen Sinne ausführt, entsteht eine conische Rechts- oder Linksspule. Auch für diese gelten alle seitherigen Sätze. Bewegungen des inneren Endes, welche im Raume immer nach derselben Richtung erfolgen, geben auch immer Strom in derselben Richtung. Daraus lässt sich eine der Ampère'schen Regel ähnliche Elementarregel ableiten. Auf ihre einfachste Form werde ich später kommen.

16. Die mitgetheilten Thatsachen scheinen mir, auch wenn man sich von einem Erklärungsversuche vollständig fern hält, Interesse zu bieten. — Die beschriebenen Ströme erinnern an diejenigen, welche im tetanisirten Muskel auftreten.

Für die wissenschaftliche Anwendung und für die Technik werden sie Vortheile bieten können. Eine vom Strom durchflossene Nickelspirale gibt durch ihre axiale Verlängerung direct Grösse und Richtung des sie durchfliessenden Stromes an; an beiden Enden befestigt, wird sie sich in ihrer Mitte verhältnissmässig stark durchbiegen. Eine rechts und eine links gewundene Spule, welche vertical herabhängen und einen horizontalen Querstab tragen, müssen denselben, wenn sie hintereinander vom gleichen Strome durchflossen werden, drehen, ohne dass die Stromwärme einen Einfluss haben kann. — In den Kreis eines stromanzeigenden Apparates geschaltet, gestattet eine Nickelspirale, rasche Aenderungen ihrer Spannung oder Temperatur an entfernten Stellen automatisch

anzuzeigen. Die Deformationsströme und die ihnen reciproke Erscheinung lassen sich voraussichtlich für die electrische Uebertragung von Schallwellen oder von Schwingungen grösserer Amplitude benutzen, und für das Radiophon wird eine dünne Nickelspule eine wirksame galvanische Zelle sein.

VI. *Ueber Deformationsströme; insbesondere die Frage, ob dieselben aus magnetischen Eigenschaften erklärbar sind; von Ferdinand Braun.*

(Aus den Sitzungsber. d. königl. preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin. vom 26. Juli 1888; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Zweite Mittheilung.)

---

1. In meinem ersten Aufsatze habe ich eine Reihe von Thatsachen mitgetheilt. Es fragt sich, ob dieselben aus anderen, bereits bekannten abgeleitet werden können. Ich will im Folgenden dasjenige zusammenstellen, was am bequemsten zur Beantwortung dienen kann.

Die Erscheinungen, welche ich früher beschrieb, habe ich bisher nur an magnetisirbaren Materialien auffinden können; am stärksten zeigen sie sich bei Nickel; wahrscheinlich sind sie auch in Eisen und Stahl vorhanden. In schwach magnetisirbaren Körpern (wie Neusilber) oder diamagnetischen Metallen ist es mir nicht gelungen, neben dem Strom, welcher durch die kaum ganz ausschliessbare erdmagnetische Induction entsteht, noch Deformationsströme nachzuweisen; treten sie auch in ihnen auf, so sind sie nach Versuchen, die ich hier übergehe, mindestens 100 mal schwächer als in Nickel. Dieser Umstand, sowie der weitere, dass man durch künstliche Magnetisirung die Grösse der Effecte ändern kann, legt den Gedanken nahe, die Beobachtungen aus magnetischer Induction zu erklären. Insbesondere wird man an die bekannten Untersuchungen von G. Wiedemann über den gegenseitigen Zusammenhang von Torsion und Magnetismus, sowie die weitgehenden Analogien zwischen dem magnetischen und mechanischen Verhalten erinnert.

2. Wickelt man aus einem hart gezogenen Nickeldraht

eine Spule, so wird dieselbe im allgemeinen bei An- und Abspannen Ströme liefern. Durch wiederholtes, namentlich durch sehr heftiges Glühen und langsames oder rasches Abkühlen (Ablöschen in Wasser) kann man den Deformationsstrom ganz oder bis auf einen sehr geringen Theil verschwinden machen. Zieht man den Draht nach dieser Behandlung wieder in ostwestlicher Richtung hart, so zeigt nun eine aus ihm hergestellte Rechts- oder Linkspule die früher beschriebenen Ströme; in einer Rechtsspule fliesst der Dilatationsstrom gegen die Zugrichtung — womit alles Weitere gegeben ist. Der Draht ist aber nach meinen Erfahrungen dann auch immer magnetisch geworden, nämlich das zuerst durchgezogene Ende zu einem Südpol. Ob hierbei die kaum zu umgehenden Einflüsse von magnetischem Werkzeug oder sonstige locale magnetische Wirkungen mitgespielt haben, lasse ich unentschieden. Es ist mir nicht wahrscheinlich; denn ich fand am gezogenen Ende einen Südpol auch unter Bedingungen, wo man umgekehrt das Auftreten eines Nordpols an demselben hätte erwarten sollen; desgleichen, wenn ich den Draht horizontal und möglichst senkrecht zum magnetischen Meridian durch Holz zog und nur mit Holz- oder Messingwerkzeugen fasste. Doch enthalte ich mich eines Urtheils. Durch wiederholtes Ziehen wird diese Magnetisirung häufig verstärkt, bisweilen auch geschwächt.

Magnetisirt man nun einen Nickeldraht künstlich so, dass die beim Ziehen entstandene Magnetisirung verstärkt wird, so nehmen damit auch die Deformationsströme zu. Schwächt man die Magnetisirung oder kehrt sie um, so nehmen die Deformationsströme ab und können ihre Richtung wechseln. Doch tritt letzteres mit Sicherheit nur ein, wenn man eine gewisse permanente Magnetisirung überschritten hat, und es ist keineswegs gesagt, dass der Deformationsstrom sich umkehrt mit der Magnetisirung. Daher entstehen begreiflicher Weise complicirte Erscheinungen, deren Detail vorerst ohne Interesse ist. Man kann Spulen haben, bei welchen der Einfluss der Zugrichtung noch denjenigen der Magnetisirung überwiegt und umgekehrt, sowie alle Zwischenstufen: schwach magnetische mit starkem Deformationsstrom und stark magnetische mit schwachem Strom. Endlich nahe-

zu gleich starke Ströme und sehr verschiedene magnetische Momente; letzteres kann z. B. bei der gleichen Spule durch abwechselnd gerichtete Magnetisirung im Verhältniss von 6:1 geändert werden, ohne dass am Strom eine wesentliche Aenderung einträte.

Wenn man eine Spule nur so stark ausgeglüht hat, dass sie noch schwachen Deformationsstrom gibt; wenn man dann den Draht in der zur ersten Zugrichtung entgegengesetzten Richtung zieht, so kann nach dem ersten neuen Ziehen noch die ältere Zugrichtung für die Stromrichtung bestimmend sein. Diese Thatsache hat nichts Auffallendes, sondern in Erscheinungen der Uebereinanderlagerung elastischer Nachwirkungen und verwandten wohlbekannte Analoga. Diese Einzelheiten seien hier nur gelegentlich berührt. Ich fasse das Resultat, welches mir nach allmählich zahlreichen Erfahrungen sicher zu stehen scheint, in folgender Weise zusammen.

Stellt man sich aus einem vorher gut ausgeglühten Nickeldraht einen harten her durch horizontales Ziehen in ostwestlicher Richtung und magnetisirt ihn noch ausserdem möglichst gleichmässig in der Weise, dass das ausgezogene Ende magnetischer Südpol (das zuletzt durch den Drahtzug gegangene also Nordpol) ist, so zeigt ein solcher Draht die früher ausführlich beschriebenen Erscheinungen. — Was ich dort Axe nannte, ist also die Zugrichtung, resp. gleichzeitig die Richtung vom Nord- zum Südpol durch den Draht.

Die Magnetisirung kann auch geschehen, wenn der Draht schon zu einer Spirale gewickelt ist. Es ist aber schwer, einen Nickeldraht gleichmässig zu magnetisiren. Ich habe kaum einen Draht oder eine Spule auf ihr magnetisches Moment geprüft, bei welcher beide Enden entgegengesetzt gleiche Wirkungen auf eine Magnetnadel ausgeübt hätten. Es bilden sich also meist Folgepunkte. Doch bringen innerhalb weiter Grenzen diese Unregelmässigkeiten keine bemerkenswerthen Störungen vor. Wenn sie aber sehr erheblich sind oder künstlich besonders gross gemacht werden, so können zwei Theile derselben Spule sich entgegengesetzt verhalten. Drähte, welche in einzelnen Theilen schon ohne künstliche Magnetisirung solche Verschiedenheiten zeigen, sind ausserordentlich schwer durch Glühen davon zu befreien.

Es scheint, als ob dann im Material eine besonders unhomogene Stelle sich befände, an der sich auch mit Vorliebe ein Folgepunkt bildet.

3. Ehe ich weiter gehe, fasse ich zusammen, wie verschiedene Deformationen wirken.

Durch An- und Abspannen eines geraden 2 m langen Nickeldrahtes erhielt ich, wie schon früher erwähnt, keinen für mein Galvanometer messbaren Strom. Ebensowenig durch Torsion um 180, 360 und mehrmals 360° eines ebenso langen, mehr oder weniger gespannten Drahtes.[1]) Wurden aus diesen Drähten aber Spulen gewickelt, so lieferten sie starke Deformationsströme. Wird eine solche Spirale, mag sie gestreckt oder flach gewickelt sein, auf- oder abgerollt, wie eine Uhrfeder, welche man aufzieht oder ablaufen lässt, so entstehen keine Ströme; die schwachen Bewegungen der Multiplicatornadel sind den kaum zu vermeidenden Verlängerungen und Verkürzungen der Höhe einzelner Schraubengänge zuzuschreiben und werden um so geringer, je mehr man diese unbeabsichtigten Bewegungen ausschliesst. Man wird des Resultates am sichersten, wenn man die umgekehrte Erscheinung zu Hülfe nimmt und die Gestaltsänderung untersucht, welche ein Strom in der Spule hervorruft. Man hänge eine Spirale vertical, indem man sie am oberen Ende einklemmt, biege das untere Ende zu einem geraden Drahte, welcher vertical absteigt und in Quecksilber taucht. Man befestige an diesem oder an der untersten Windung einen Spiegel, die spiegelnde Ebene vertical. Ein Strom, welcher durch die Spirale geht und erhebliche Contractionen und Dilatationen ($^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$) mm hervorruft, bewirkt keine Lagen-

1) Bei meinen ersten Versuchen fand ich keinen Strom durch Torsion. Ich habe mich neuerdings überzeugt, dass ich denselben übersehen habe wegen des folgenden sonderbaren Umstandes: Eine kleine Torsion bringt Strom hervor; ebenso erhält man eine Reihe von wesentlich gleich starken Stromimpulsen, wenn man immer gleiche Drillungen nach mässigen Pausen (von wenigen Secunden) sich folgen lässt. Gibt man dem Draht aber rasch eine grosse Torsion, so erhält man nicht die Summe der Ströme, welche man erwarten sollte, sondern einen sehr schwachen Ausschlag. Bei den ungünstigen örtlichen Verhältnissen, unter welchen ich damals die Beobachtungen anstellen musste, habe ich die Impulse, welche die Magnetnadel erhielt, Störungen zugeschrieben und aus dem Ausbleiben der Ausschläge bei grossen raschen Drehungen mich für berechtigt gehalten zu schliessen, dass durch Torsion kein Strom entstehe. — Für die Deutung der hier beschriebenen Erscheinungen ist dies übrigens ohne Belang.

änderung der Spiegelnormale, weder in einer horizontalen, noch in einer verticalen Ebene. Die geringen Verschiebungen (0,2 bis 1,5 mm an einer 2 m entfernten Scala), welche man mit Fernrohr und Scala beobachtet, sind nur die unvermeidlicher Begleiter der Contractionen selber. *Als wirksam bleibt also nur eine Deformation, welche den schon in einer Ebene gebogenen Draht nochmals in einer zur ersten senkrechten Ebene verbiegt.*

4. Der zur Erklärung nächstgelegene Gedanke ist nun folgender. Die Drahtspule hat von vornherein schon zwei Magnetpole. Lässt man durch dieselbe einen Strom fliessen, so wird nach der Ampère'schen Regel auf die Pole eine Kraft ausgeübt, welche der ersten Potenz der Stromstärke proportional ist und daher, je nach der Stromrichtung, in einer Contraction oder Dilatation der Spule bestehen wird; zu ihr gesellt sich die dem Quadrate der Stromintensität proportionale electrodynamische Wirkung. Von letzterer werde abgesehen. Nach den früher mitgetheilten Regeln geht nun in einer Rechtsspule der Dilatationsstrom gegen die Zugrichtung, d. h. von dem Süd- nach dem Nordpol in der Spirale. Ein solcher Strom bewirkt daher umgekehrt Contraction, er müsste also den Nordpol nach der Spule hin bewegen. Man überzeugt sich aber leicht, dass die Ampère'sche Regel gerade das entgegengesetzte verlangt. *Die electromagnetischen Fernewirkungen, welche die stromdurchflossene Spule auf sich selbst ausüben kann, würden also eine der beobachteten entgegengesetzte Deformation anstreben und können daher nicht zur Erklärung herangezogen werden.* Sie treten vielmehr hindernd in den Weg, und da sie somit das Bestreben haben, sich mit der ihrem Wesen nach noch unbekannten deformirenden Kraft des Stromes ins Gleichgewicht zu setzen, und daher auch eine Spule, welcher keine Eigenelasticität zukäme, infolge dieser entgegengesetzt wirkenden Kräfte eine bestimmte Gleichgewichtslage annehmen würde, so könnte man eher an eine Reciprocität zwischen beiden denken.

Ist die Bewegung der Spule, welche unter dem Einfluss des Stromes eintritt, aber nicht aus electromagnetischen Kräften zu erklären, so fällt damit natürlich auch die Möglichkeit, umgekehrt den Deformationsstrom als die zugehörige

Inductionswirkung aufzufassen. Dieser Schluss ist jedenfalls bindend, so lange man sich die Deformation, welche einen Strom erzeugt, sehr klein denkt. Da aber auch durch Belastung gestreckte Spulen sogar in quantitativ gleicher Weise auf den Strom reagiren, wie unbelastete (soweit die Genauigkeit meiner Messungen ging), so ist der Schluss auch für grössere Deformationen zulässig.

Die in meiner ersten Abhandlung angedeutete Regel (§ 15), unter der man die Deformation des Stromes und die reciproken Erscheinungen zusammenfassen kann, lautet daher einfach: *Man betrachte Zugende und Südpol als gleichbedeutend. Die Deformationen durch den Strom und die Ströme durch Deformation sind dann gerade entgegengesetzt gerichtet denjenigen, welche nach der Ampère'schen Regel (in Verbindung mit dem Lenz'schen Gesetze) auftreten müssten.*

Wenn damit der relative Sinn der beiden Wirkungen festgelegt ist, so gibt der folgende Versuch Aufschluss über das Verhältniss ihrer Grössen. Eine Spule hat, da sie selbst magnetisch ist, um sich herum ein Magnetfeld; ich will es das äussere nennen. Bei der Deformation ändert sich dieses Feld; in dem sich fortwährend ändernden Feld bewegen sich gleichzeitig die einzelnen Spulenwindungen und können Inductionswirkungen erfahren. Man lege nun neben den Nickeldraht einen von ihm isolirten, aber durch eine Umspinnung dicht mit ihm verbundenen Kupferdraht. Bei der Deformation ist der Kupferdraht bis auf eine zu vernachlässigende Grösse denselben inducirenden Kräften des äusseren Feldes unterworfen, wie der Nickeldraht. Als ein solcher Doppeldraht deformirt wurde, zeigte der Multiplicator, wenn die Nickelspirale eingeschaltet war, einen Dilatationsstrom an $= +25$ Scalentheile; wurde statt ihrer die Kupferspirale eingeschaltet, so gab der Multiplicator $-0{,}3$ Sclth. — eine Ablenkung, wie sie schon durch erdmagnetische Induction entsteht. Der Widerstand beider Spiralen war nahezu gleich (0,2 S.-E.) und klein gegen den Gesammtwiderstand der übrigen Schliessung (1,8 S.-E.).

Leitete man umgekehrt einen Strom durch die Nickelspirale, so zeigte dieselbe die regelmässigen, wenn auch wegen der doppelten Starrheit kleinen Deformationen; ein gleich

starker Strom, durch den Kupferdraht geleitet, bewirkte keine beobachtbare Gestaltsänderung.

5. Eine Erklärung aus den Wirkungen des äusseren Feldes ist somit ausgeschlossen. Die electromotorischen Kräfte, welche den Deformationsstrom hervorrufen, erstrecken sich (wenigstens durch das die Spirale umgebende Mittel hindurch) nicht auf grössere Entfernungen. Damit ist in guter Uebereinstimmung, dass der Deformationsstrom bei immer weiter fortgesetztem Ausziehen eines Drahtes lange Zeit keine wesentliche Aenderung erfährt, auch wenn die Ganghöhe einer Schraubenwindung schon von wenigen Millimetern bis zu 10 cm und darüber gewachsen ist.

Schwieriger wird aber die Beantwortung der Frage, ob innere Induction eine ausreichende Erklärung an die Hand gibt. Der Draht ist magnetisch; die Molecularmagnete werden Drehungen, resp. beim Erwärmen Schwächungen ihrer Momente erfahren und in der leitenden Substanz, in welche sie eingebettet sind, Inductionsströme hervorrufen.

Wir wollen uns nun die Magnetisirung eines zunächst gerade gedachten, sehr dünnen Drahtes zerlegt denken — wodurch jede gegebene Magnetisirung erschöpft wird — in eine axiale, eine radiale und eine circulare Componente. Weder eine Aenderung der axialen, noch der radialen Magnetisirung kann einen Inductionsstrom in der Richtung der Axe erzeugen. Nach dem Ergebniss des vorigen Paragraphen darf man, jedenfalls für eine qualitative und in grosser Annäherung selbst für eine quantitative Betrachtung, diesen Satz auf unseren Fall eines gebogenen Drahtes anwenden. Es bleibt somit nur noch die *circulare Magnetisirung als möglicher Erklärungsgrund übrig.*

Für diese fehlt ein directes Maass, insbesondere wenn die Magnetisirung in jedem Ring eine wirklich homogene (solenoidale) ist. Ein indirectes Maass ihrer Aenderung könnte man versucht sein, in der Aenderung des longitudinalen Momentes zu suchen. Denn wenn aus einem geschlossenen und daher nach aussen magnetisch unwirksamen Ringmagneten eine Anzahl Molecularmagnete ausscheiden, so werden diese, falls gleichzeitig, wie es ja der Fall ist, eine richtende longitudinale Kraft auf sie wirkt, sich wenigstens

theilweise in die Richtung der Axe legen und somit das longitudinale Moment vergrössern.

Diese Auffassung wird durch die Thatsachen nicht unterstützt. Der Deformationsstrom ist keineswegs der Aenderung des messbaren, d. h. longitudinalen Momentes proportional. Da diese Aenderung sich wieder aus zwei Ursachen zusammensetzen wird, nämlich 1. einer Momentänderung infolge der rein geometrischen Aenderung der Länge; 2. einer damit vielleicht verbundenen Aenderung des freien Magnetismus, so würde es nicht ganz einfach sein, verschiedene Spulen miteinander zu vergleichen. Ich beschränke mich deshalb auf Angaben, welche sich je auf dieselbe und stets in der gleichen Weise deformirte Spirale beziehen. An die Enden solcher waren Kupferdrähte gelöthet; der ganze magnetische Draht war zu einer Spirale gerollt. Würde man nämlich von demselben an den Enden noch gerade Stücke heraus-stehen lassen, so wäre das am Magnetometer messbare Moment schlecht definirt. Eine solche Spule war in eine Magnetisirungsspirale, welche 3 × 66 Windungen Kupferdraht auf 25 cm Länge besass, gelegt; der innere Durchmesser derselben war 3,5 cm; ein Strom bis zu 6,5 Ampère wurde hindurchgeschickt.

Die Spirale befand sich in erster Hauptlage in der Nähe einer mit Spiegel und Dämpfung versehenen Magnetnadel; die electromagnetische Wirkung des Stromes war in bekannter Weise compensirt. Es wurden in relativem Maasse das magnetische Moment, resp. seine Aenderungen und die beim Deformiren entstehenden Ströme gemessen. (Die im Folgenden für das Moment angegebenen Zahlen sind die an einer 240 cm vom Spiegel des Magnets entfernten Millimeterscala abgelesenen Ablenkungen; die Mitte der Spirale befand sich 26,3 cm vom abgelenkten Magnet entfernt.)

Es ergab sich zunächst, dass die Grösse des temporären Momentes, resp. seine Aenderung für den Deformationsstrom nicht massgebend ist. Die Spule hatte 2 m Nickeldraht von 1,3 mm Durchmesser in 26 Windungen von 2,5 cm Weite; ihre Länge (sie soll die natürliche Länge heissen) war 13,5 cm. Wurde sie von dieser natürlichen Länge um 4 cm jedesmal ausgezogen, so war z. B.:

		Aenderung des Momentes beim Ausziehen	Strom beim Ausziehen
Perm. Moment in nat. Länge vor Versuch	− 8	—	−20
Temp. „ in nat. Länge	−30	+25	−27
„ „ ausgezogen	− 5		
Perm. „ in nat. Länge	− 9	− 7	−20
„ „ ausgezogen	−16		

Temporäres und permanentes Moment ändern sich in verschiedener Weise; der Strom, welcher dabei entsteht, hat aber gleiche Richtung und sogar gleiche Grösse. Die Differenz von 7 Scalentheilen, welche man erhält, wenn die Nickelspirale einmal in der vom Strom (1,7 Ampère) durchflossenen und dann in der stromlosen Magnetisirungsspirale deformirt wird, rührt nämlich von Voltainduction bei Bewegung gegen die nicht ganz gleichmässig vertheilten Windungen der letzteren, wovon man sich überzeugt, wenn man man die Nickelspirale mit einer gleichen Kupferspirale vertauscht.

Es hat keinen Zweck, diese Beispiele (ich könnte leicht auffallendere anführen) zu häufen. Ebensowenig wie die Aenderung des temporären Momentes ist die Aenderung entscheidend, welche das remanente Moment erfährt, indem es — bei Bewegung der Spule — in das permanente (welches constanten Werth erst nach einigen Deformationen annimmt) übergeht. Im Gegentheil: wollte man einfach mit den ganzen Aenderungen des Momentes rechnen, so müsste man gleichsinniger Aenderung des remanenten und des permanenten Momentes bisweilen Stromeffecte von entgegengesetztem Zeichen zuschreiben; z. B. war:

		Aenderung des Momentes beim Ausziehen	Strom beim Ausziehen
Rem. Moment in natürlicher Länge .	+ 8,6	−23,6	−14
Perm. „ ausgezogen	−15		
„ „ in natürlicher Länge .	− 3	−12	−16
Rem. Moment in natürlicher Länge .	−24	+ 3	−22
Perm. „ ausgezogen	−21		
„ „ in natürlicher Länge .	−14	− 7	−19

Will man überhaupt eine Beziehung des Momentes zum Strom suchen, so glaube ich, dass eine Aussicht auf Erfolg höchstens vorhanden wäre, wenn man das temporäre und wohl auch das remanente Moment ganz von der Betrachtung ausschliesst.

Eine Stahlspirale, die schon vorher durch einen kräftigen Hufeisenmagnet magnetisirt war, wurde ebenso untersucht. Durch die benutzten Ströme konnte ihr permanenter Magnetismus von seinem Anfangswerthe 33 auf resp. 24 und 41 geändert, die Spirale aber nicht ummagnetisirt werden. Die Momentänderungen beim Deformiren bewegten sich von −3 bis −5, der Strom von −0,5 bis −1. Die Ströme sind zwar schwach, doch kann ich mit Bestimmtheit sagen, dass nicht der grössten Momentänderung der stärkste Strom zugehört.

Eine Eisenspirale, deren hartgezogener, 2 mm dicker Draht gerade gestreckt, in dieser Gestalt longitudinal magnetisirt und nachher erst zu einer Spule gewickelt war, konnte durch den Strom ummagnetisirt werden. Ich gebe einige auf sie bezügliche Zahlen; in der ersten Spalte führe ich die Stromstärken in der Magnetisirungsspule an.

	Perm. magn. Momente		Aenderung der Momente	Strom
	Nat. Länge	Ausgez.	beim Ausziehen	
Vor Vers.	− 92	−107	−15	−2,8
−3,3 Amp.	−129	−149	−20	−0,7
+3,3 „	− 72	− 86	−14	−3,6
−6,4 „	−198	−228	−30	−2,0
+6,4 „	+ 21	+ 19	− 2	−4,5

Die Zahlen zeigen deutlich, dass auch hier keine Beziehung zwischen Momentänderung und Deformationsstrom besteht.

Ob rechts und links gewundene Eisenspulen, welche permanent longitudinal in einer solchen Spule magnetisirt sind, sich entgegengesetzt verhalten, habe ich bei der Kleinheit der Effecte nicht mit Sicherheit entscheiden können.

6. Die Versuche, welche ich im letzten Paragraph beschrieb, waren veranlasst durch die unzweifelhaft feststehende Thatsache, dass im Nickel eine starke longitudinale Mag-

netisirung die Erscheinung in der früher angeführten Weise abzuändern vermag. Dem entsprechend waren die magnetisirenden Kräfte so angeordnet, dass sie möglichst rein longitudinal magnetisiren sollten. Die Beobachtungen ergeben zunächst nur das negative Resultat, dass, wenn überhaupt, so jedenfalls keine einfache Beziehung der Ströme zu den Aenderungen der magnetischen Momente besteht. Insofern enthalten sie eine Bestätigung des schon auf anderem Wege gewonnenen Resultates, dass das äussere Feld nicht die Ursache der Ströme sein könne. Sie scheinen auch in longitudinal magnetisirtem Eisen Deformationsströme anzudeuten, welche den in Nickel beobachteten entsprechen. Doch will ich diese in der jetzigen Abhandlung nicht weiter verfolgen.

Es scheint mir vielmehr zunächst wichtiger, *die Wirkungen zu studiren, welche eine möglichst rein circulare Magnetisirung hervorruft.* Denn erst ein Vergleich mit den davon herrührenden Effecten wird eine Entscheidung über die in erster Linie interessirende Frage ermöglichen, ob man die im Nickel auftretenden Ströme als eine neue Erscheinung aufzufassen hat, oder ob sie gleichfalls aus circularer Magnetisirung erklärbar sind.

Von diesem Gesichtspunkte aus sind die Bedingungen, welche in den vorigen Versuchen hergestellt waren, offenbar nicht die günstigsten. Circulare Magnetisirung, welche allein durch Induction Ströme von der Beschaffenheit der in Rede stehenden geben kann, erhält man bekanntlich, wenn man durch einen Eisendraht einen kräftigen Strom hindurchschickt. Wenn es auch nicht möglich ist, nur circulare oder nur longitudinale Magnetisirung herbeizuführen, so gelingt es doch verhältnissmässig leicht, die Stromeffecte circularer Magnetisiruug in Eisen kennen zu lernen unter Benutzung der folgenden Thatsache. Magnetisirt man Eisen unter Verhältnissen, welche für das Entstehen longitudinaler Magnetisirung möglichst günstig sind, so gibt dasselbe, selbst nach starken permanenten Magnetisirungen, Ströme, welche nur sehr schwach sind im Verhältniss zu den bei Nickel auftretenden. Die Angaben des vorigen Paragraphen geben dazu einige Belege. Leitet man aber durch Eisen einen

Strom von grosser Dichtigkeit (4 Ampère/qmm) hindurch, sodass man für das Auftreten circularer Magnetisirung günstige Bedingungen schafft, so zeigen die Eisenspulen zwar gleichfalls nachher ein longitudinales Moment. Die Ströme aber, welche bei Gestalts- und Temperaturänderung in einer solchen circular magnetisirten Spirale auftreten, übertreffen die in einer bis zu demselben äusserlich messbaren Momente longitudinal magnetisirten vielleicht um das Zehnfache; sie kommen den in gleich grossen Nickelspiralen auftretenden an Intensität näher (bis zu etwa $^1/_8$ derselben); sie unterscheiden sich aber von den letzteren in charakteristischer Weise.

Ehe ich sie beschreibe, scheint es mir zweckmässig, wenn auch nur zu vorübergehendem Gebrauche, einen weiteren Namen einzuführen. Ein Strom, welcher dadurch entsteht, dass eine Spirale gegen ihre Elasticitätskraft zusammengedrückt wird, soll Compressionsstrom genannt werden.

Lässt man durch eine Eisenspule einen starken Strom gehen, unterbricht denselben, schaltet die Spule in einen Galvanometerkreis und deformirt sie, so erhält man Ströme. Der Dilatationsstrom hat eine gewisse Richtung; die gleiche besitzt aber auch der Compressionsstrom (im Gegensatz zum Verhalten von Nickel). Ausziehen und Zusammendrücken geben also die gleichen Effecte. — Die Ströme, welche die ersten Deformationen nach dem Durchleiten des Stromes hervorbringen, sind stärker als die späteren. — Führt man eine Deformation in einem gewissen Sinne aus und beobachtet dabei einen gewissen Strom, so gibt die gleiche Deformation, im entgegengesetzten Sinne vollzogen, anfangs nicht den gleichen Strom. Erst nach mehrfachem Hin- und Hergehen (Dilatiren und Comprimiren) tritt dies ein; die Spirale ist dann in einen permanenten Zustand gekommen. Man erkennt dabei deutlich, wie zwei Ströme sich übereinander lagern — ein stärkerer den Abfall des remanenten in den permanenten Magnetismus begleitender und ein schwächerer, von Anfang an schon vorhandener, den man als constant annehmen kann, und welcher den Aenderungen des permanenten Magnetismus entspricht. Durch diese Auffassung bekommen die Beobachtungen eine übersichtliche Deutung, welche sich mir immer bewährt hat.

Diese Erscheinungen lassen sich bei Annahme einer circularen Magnetisirung in der folgenden Weise erklären. Leitet man einen Strom hindurch in einer gewissen Richtung $a \rightarrow b$, so entsteht circulare Magnetisirung. Deformirt man, nach Unterbrechung des Stromes, so wird die circulare Magnetisirung theilweise rückgängig, und es muss daher ein gleichgerichteter Inductionsstrom von $a \rightarrow b$ entstehen, wie es die Beobachtung thatsächlich zeigt. Die ersten stärkeren Ströme sind diejenigen, welche man im Anschluss an eine von Hrn. G. Wiedemann gewählte Bezeichnungsweise Erschütterungsströme nennen kann.

Eine Rechtsspule (Draht 1,2 mm dick), durch welche man einen Strom von 4,2 Ampère/qmm geleitet hatte in derjenigen Richtung, welche in der oberen Reihe angeführt ist, gab z. B.:

Strom war durchgegangen in							
Richtung $a \rightarrow b$				Richtung $b \rightarrow a$.			
1. Dilatat.	+50 ($a \rightarrow b$)	1. Compr.	+28	1. Dilatat.	−60	1. Compr.	−15
3. „	+ 4	10. „	+ 7	6. „	− 3	10. „	− 2

Man müsste also voraussetzen, dass jede Deformation aus der natürlichen Länge eine anfangs grösstentheils permanente, später nur temporäre Abnahme der circularen Magnetisirung bewirkt. Die entstehenden Ströme entsprechen dieser einfachen und natürlichen Annahme; sie haben dieselbe Richtung wie derjenige Strom, welcher die circulare Magnetisirung schuf, und kehren sich daher mit derselben um. Dies gilt ganz unabhängig von der Windungsrichtung der Spirale.

7. Das beschriebene Verhalten ist aber nur der Specialfall eines allgemeineren. Dehnt man eine Spule aus hart gezogenem Eisendraht über ihre natürliche Länge aus, leitet einen Strom hindurch, öffnet ihn wieder, während sie noch ausgedehnt ist, und lässt sie dann erst in ihre natürliche Gestalt zurückgehen, so ist ihr Verhalten dem einer Nickelspirale viel ähnlicher geworden. Jede Verkürzung der Spule (ob Contraction oder Compression) gibt jetzt Strom nach einer Richtung, jede Dilatation Strom in der entgegengesetzten. Doch gilt dies nur so lange, als die Länge der Spule kleiner

ist, als diejenige, bei welcher man den magnetisirenden Strom hindurchfliessen liess. Ich will diese als Magnetisirungslänge bezeichnen. Ueberschreitet man die Magnetisirungslänge, so kehren die Ströme, welche gleichsinniger Dimensionenänderung zugehören, ihr Vorzeichen um.

Nur mit diesem allgemeinsten Fall will ich mich jetzt beschäftigen. Zur Erklärung dieser Ströme reicht wieder die Annahme aus, dass bei der Magnetisirungslänge die circulare Magnetisirung ihren maximalen Betrag besitzt, allgemein wahrscheinlich, dass ein System magnetischer Molecüle, welche durch elastische Kräfte miteinander verbunden sind, und welches bei einer bestimmten Gleichgewichtslage magnetisirt ist, bei jeder elastischen Deformation an der durch die magnetisirende Kraft gewonnenen magnetischen Ordnung verliert. In dieser Form hat der Satz jedenfalls in der Art, wie elastische Nachwirkungen durch elastische Deformationen geändert werden, correspondirende Thatsachen, welche sich auch aus plausiblen Annahmen auf theoretischem Wege ableiten lassen. Es erweckt sogar den Anschein, als ob er aus ganz allgemeinen Ueberlegungen sich ergeben müsse. Wie dem auch sei — die Hypothese genügt jedenfalls den Thatsachen. Macht man die Länge kleiner oder grösser als die Magnetisirungslänge, so entsteht ein Strom, welcher dem ursprünglich magnetisirenden gleich gerichtet ist. Dieser Satz umfasst alles. Lässt man einen Strom durch eine Spule, sie sei rechts oder links gewunden, während sie die (Magnetisirungs-)Länge L hat, in der Richtung $a \rightarrow b$ gehen, so gibt Abspannen sowohl als Anspannen, wenn man von der Länge L ausgeht, Strom in Richtung $a \rightarrow b$. Sobald ein permanentes Verhalten erreicht ist, die electrischen Zustände also eindeutig durch andere, z. B. den mechanischen, definirt sind (mit anderen Worten, sobald das Princip der Erhaltung der Electricität gilt), so muss daher geben:

unterhalb der Magnetisirungslänge			oberhalb der Magnetisirungslänge		
Contraction	Strom	$a \rightarrow b$	Dilatation	Strom	$a \rightarrow b$
Dilatation	„	$b \rightarrow a$	Contraction	„	$b \rightarrow a$



8. Wenn die Ströme in Eisen aber von circularer Magnetisirung herrühren, so ist betreffs des Einflusses einer Temperaturänderung Folgendes zu schliessen.

Durch Temperaturerhöhung nimmt jedenfalls die Magnetisirung ab; nun gibt zunehmende circulare Magnetisirung einen dem magnetisirenden entgegengesetzt gerichteten Strom; Erwärmung muss also gleichgerichteten geben. Abkühlung umgekehrt. Dies muss gelten, gleichgültig, ob die Spulenlänge grösser, gleich oder kleiner als die Magnetisirungslänge ist; ferner für rechts- und linksgewundene Spiralen und daher auch für gerade ausgestreckte Drähte.

In der That bestätigt dies die Beobachtung, und zwar erhält man im Vergleich zu den durch Deformation entstehenden Strömen recht starke Effecte. Eisendraht ist nach meinen Erfahrungen thermoelectrisch viel homogener als Nickeldraht, sodass die bei letzterem oft auftretenden Schwierigkeiten mir hier nicht entstanden sind. Ehe ich Strom hindurchschickte, prüfte ich, ob die Spule bei Eintauchen in heisses Petroleum einen dauernden Ausschlag am Galvanometer gab. Dies war nicht oder in einem nicht störenden Maasse der Fall; ebenso wenig nach der Einwirkung des Stromes.

Ich gebe einige Beispiele und bemerke, dass jede Spule etwa 2 m Draht von 1,2 mm Durchmesser enthielt. Die natürliche Länge war 11 cm; die Temperaturänderung etwa 50°. Der Pfeil bedeutet die Stromrichtung in der Spirale.

Fe. 20. *r* (Rechtsspule).

3 Amp. hindurch ⟶ in nat. Länge			Magnetisirend. Strom umgekehrt (⟵)
Länge	Nat. Länge	3 cm länger	Nat. Länge
Erwärmen .	35 ⟶	22 ⟶ 19 ⟶	Erwärmen . 34 ⟵
Abkühlen .	32 ⟵	13 ⟵ 15 ⟵	Abkühlen . 30 ⟶

Fe. 20. *l* (Linksspule).

3,5 Amp. hindurch ⟵ in nat. Länge			3,5 Amp. ⟵ im ausgezogenen Zustande
Länge	Nat. Länge	3 cm länger	Magnetisirungslänge
Erwärmen .	50 ⟵ 44 ⟵	32 ⟵	50 ⟵
Abkühlen .	56 ⟶ 44 ⟶	31 ⟶	45 ⟶

Fe. 21. *l* (Linksspule).

Natürliche Länge = 11 cm 5 Amp. ← bei 12 cm Länge.

Länge =	12 cm	15 cm	9 cm
Erwärmen . . .	68 ←	60 ←	62 ←
Abkühlen . . .	66 →	57 →	62 →

Die Erwärmungsströme und die durch Deformation in circular magnetisirtem Eisen auftretenden stehen, was ihre Richtung betrifft, in keiner gegenseitigen Beziehung zu einander — im Gegensatz zu dem Verhalten von Nickel. In Hinsicht ihrer Grösse sind die Erwärmungsströme bei Eisen verglichen mit den durch Deformation entstehenden viel stärker als bei Nickel.

9. Stellt man mit dem beschriebenen Verhalten des circular polarisirten Eisens das Verhalten von Nickelspulen zusammen, so ergibt sich mit Bestimmtheit, dass man es mit zwei ganz verschiedenen Erscheinungen zu thun hat.

a) Wäre circulare Magnetisirung die Ursache der Ströme bei Nickel, so sollte man denken, dass man bei diesem Metall besonders leicht mittelst eines Stromes, den man hindurchschickt, die circulare Magnetisirung ändern und damit die Effecte ebenso beherrschen könnte, wie bei Eisen. Dies ist aber nicht der Fall. Ströme von der gleichen oder noch grösserer Dichtigkeit, wie diejenigen, welche das Verhalten von Eisen umkehren, bewirken bei Nickel keine bemerkenswerthe Aenderung der Stärke der Deformationsströme (während sie doch durch longitudinale Magnetisirung geändert werden kann).

b) Erwärmungs- und Abkühlungsströme, welche von Circularmagnetismus herrühren, dürfen sich nicht mit dem Sinn der Spulenwickelung umkehren. Bei Eisen hat diese auch thatsächlich keinen Einfluss, wohl aber bei Nickel. Ein gerader Nickeldraht darf keinen Erwärmungsstrom geben; ein gerader, circular magnetisirter Eisendraht muss einen geben.

c) Es ist sogar nicht möglich, eine circular magnetisirte Eisenspirale herzustellen, welche sich nur in Hinsicht auf die Deformationsströme wie ein Nickeldraht verhält. Die Magnetisirungslänge verhindert einen durchgehenden Ver-

gleich. Man könnte nun denken, durch eine passende Wahl derselben (Null oder möglichst gross) lasse sich doch eine Eisenspirale machen, welche sich einer Nickelspirale gleich verhält. Dem ist aber nicht so. Nimmt man nämlich, um die vollkommenste Analogie zu haben, auch auf die beim Stromdurchgang stets entstehende permanente longitudinale Magnetisirung des Eisens Rücksicht (s. den folgenden Paragraphen) und vergleicht eine Eisenspule, durch welche ein starker Strom gegangen war, ohne auf diese ihre Vorgeschichte zu achten, einfach nach Maassgabe von a) der zurückgebliebenen longitudinalen Magnetisirung und b) der auf die Richtung der magnetischen Axe bezogenen Richtung des Dilatationsstromes mit einer longitudinal magnetischen Nickelspule, so ergibt sich, dass eine Eisenspule oberhalb ihrer Magnetisirungslänge sich verhält wie eine Nickelspule. Bei gleicher Magnetisirungsrichtung geben sie gleich gerichteten Dilatationsstrom in gleich gewickelten Spulen. Windet man also, um die kleinste mögliche Magnetisirungslänge zu haben, eine flache Eisenspirale (Uhrfederspirale) und magnetisirt sie circular, so würde man denken können, dass diese, nun zu einer Spule ausgezogen, das Verhalten einer Nickelspirale zeige. Wenn aber der früher angegebene Satz über Magnetisirungslänge auch auf diesen speciellen Fall anwendbar ist, so ergibt sich doch ein wesentlicher Unterschied: zieht man das eine Ende der Uhrfeder aus der Windungsebene heraus, so werden bei Eisen, mag die Bewegung nach rechts oder nach links der Ebene erfolgen, Ströme von gleicher Richtung entstehen müssen; bei Nickel aber entgegengesetzte. — Der Versuch bestätigt diesen Schluss.

Wollte man sagen, Nickel verhalte sich wie Eisen, welches gerade gestreckt und dann (also bei möglichst grosser Magnetisirungslänge) circular magnetisirt ist, so würde sich leicht ein ähnlicher Unterschied herstellen lassen, je nachdem man den geraden Draht in eine Rechts- oder Linksspule verwandelt. Der Wichtigkeit wegen habe ich auch dies geprüft und bestätigt gefunden.

Es gibt also keine Möglichkeit, eine circular magnetisirte Eisenspule herzustellen, welche alle Eigenschaften einer gleich gestalteten Nickelspirale besässe. Dies gilt, selbst wenn man

sie nur auf Deformations- oder nur auf Erwärmungsströme hin miteinander vergleicht.

10. Ich habe seither immer in Eisen, durch welches ein starker Strom gegangen war, circulare Magnetisirung vorausgesetzt. Ein directer Beweis für dieselbe existirt nicht. Nun werden Eisenspulen, durch die ein Strom hindurchgeht, auch gleichzeitig longitudinal magnetisch. Ich will, obschon durch die zuletzt erwähnten Versuche eigentlich alles erledigt ist, doch noch etwas ausführlicher auf die Frage eingehen, ob eine durchgehende Analogie zwischen Nickel- und Eisenspiralen möglich ist, wenn man sie nur auf diese (bei Eisen vom durchgegangenen Strom hergestellte) longitudinale Magnetisirung hin vergleicht.

Da die Magnetisirung, welche die Eisenspirale erhält, derjenigen gleichsinnig ist, die das äussere Feld hervorruft, so ergibt sich Folgendes. Rechts- und Linksspiralen von Eisen verhalten sich einander entgegengesetzt, wenn beide unterhalb oder beide oberhalb der Magnetisirungslänge miteinander verglichen werden, und wenn man die Richtung der Deformationsströme auf die Richtung der magnetischen Axe bezieht.

Vergleicht man sie mit gleichsinnig magnetisirten Nickelspiralen, so verhält sich unterhalb der Magnetisirungslänge eine Rechtsspule aus Eisen, wie eine Linksspule aus Nickel und vice versa. Oberhalb der Magnetisirungslänge kehrt sich die Sache wieder um, also dort verhält sich Eisen wie Nickel.

Wir finden damit neue Bestätigungen dafür, dass das äussere Feld die Erscheinungen nicht bedingt.

11. Endlich möge hier noch eine weitere Frage erledigt werden. Hr. G. Wiedemann hat in bekannten Versuchen gezeigt, dass ein Magnet, durch welchen man in Richtung seiner Axe einen Strom leitet, je nach der Richtung des Stromes eine Torsion nach links oder nach rechts annimmt. Er sagt[1]): „Befindet sich der Nordpol des magnetisirten Drahtes oberhalb, und durchfliesst ihn der hindurchgeleitete Strom von oben nach unten, so tordirt sich das untere freie

1) G. Wiedemann, Galvanismus 3. p. 689. 3. Aufl.

Ende desselben (von oben gesehen) in der Richtung der Bewegung des Uhrzeigers." Zur Erklärung dieser und verwandter Erscheinungen nimmt Hr. G. Wiedemann eine spiralige Anordnung der einzelnen Fasern eines derartig tordirten Drahtes an. Es liegt nahe, weiter zu schliessen, dass bei unseren Versuchen gewissermassen eine einzelne solche Spiralfaser herausgeschnitten sei, und dass diese die von uns benutzte Spule darstellt. Fragen wir, ob eine solche Vorstellung zutreffend sein kann. Im speciellen angeführten Falle wären die vorher geraden Magnetfasern in eine Rechtsspule übergegangen. Leitet man durch eine rechts gewundene Nickelspirale einen Strom vom Nordpol zum Südpol, so würde er die Spule dilatiren. Wenn eine Dilatation aber überhaupt eine Drehung des unteren, frei gedachten Endes bedingt (während das obere eingeklemmt ist), so kann diese Drehung nur in einem Aufwickeln der Spule bestehen. Dies gäbe aber eine Bewegung gegen den Sinn der Uhrzeigerdrehung (von oben gesehen). Auf Nickelspulen ist also diese Erklärung nicht anwendbar. Das Resultat ist in Uebereinstimmung damit, dass die Bewegungen bei Nickel überhaupt entgegengesetzt den aus electromagnetischen Wirkungen folgenden sind.

Auf eine Eisenspule unterhalb der Magnetisirungslänge könnte die Erklärung übertragbar sein; sie würde dagegen nicht mehr passen für eine solche oberhalb der Magnetisirungslänge.

12. Es bleibt noch eine Erscheinung zu besprechen: die starken Ströme, welche in Nickel beim Durchgang durch einen Drahtzug auftreten. Diese scheinen auf den ersten Blick ein sprechender Beweis für die Entstehung einer circularen Magnetisirung zu sein. In der That vermuthete ich anfangs einen directen Zusammenhang derselben mit den Deformations- oder Erwärmungsströmen. Dem widerspricht aber die Thatsache, dass in geraden Nickeldrähten Ströme bei Temperaturänderung nicht beobachtet werden. Ich glaube, man hat ihre Erklärung auf ganz anderem Boden zu suchen, und es ist ein rein äusserer Zusammenhang, dass ich auf dieselben bei diesen Versuchen aufmerksam wurde. Sie gehören meiner Ansicht nach zu den freilich selbst noch räthsel-

haften, aber thatsächlich längst bekannten Strömen, welche durch Aneinanderlegen eines warmen und eines kalten Drahtes vom gleichen Metall im ersten Moment entstehen. Der Nickeldraht wird beim Durchgang durch den Drahtzug sehr heiss; nach der einen Seite fällt seine Temperatur langsam, nach der anderen rasch ab. Der Strom ging stets gegen die Zugrichtung, d. h. von warm durch die Stelle, wo der Temperaturursprung liegt, nach kalt. Mit dieser Auffassung stimmt es überein, dass ich beim Anlegen eines warmen Nickeldrahtes an einen kalten stets einen ebenso gerichteten Strom erhielt, obschon ich die Stücke und ihre Formen an der Contactstelle durch Biegen in der mannigfachsten Weise variirte. Es war mir dies um so auffallender, als Nickel im übrigen, wie erwähnt, thermoelectrisch nicht sehr homogen ist.

13. In meiner ersten Abhandlung habe ich angeführt, dass der Widerstand einer Nickelspirale durch Ausziehen wächst. Für die geringfügigen Aenderungen, welche die einzelnen Volumenelemente durch die elastische Deformation dabei erleiden, ist die Zunahme auffallend gross. In circularmagnetisirtem Eisen (selbst wenn es seinen Magnetismus dabei sehr stark ändert) habe ich Widerstandsänderungen mit den verhältnissmässig rohen Beobachtungsmitteln, welche bei Nickel schon ausreichen, nicht nachweisen können. Sie sind auch dort wahrscheinlich vorhanden, aber jedenfalls viel kleiner.

14. Die im vorstehenden Aufsatz beschriebenen Versuche geben keine Erklärung der an Nickel gefundenen Erscheinungen. Sie beweisen aber, dass dieselben aus keiner wohlbekannten electromagnetischen Wirkung abgeleitet werden können; eine Anzahl weiterer Beweise für dieselbe Sache habe ich bei Seite gelassen, da die angeführten ausreichen dürften. — Man wird daher einstweilen die Fähigkeit, Deformationsströme u. s. w. zu liefern, als eine neue Eigenschaft, wenigstens des Nickels, wahrscheinlich magnetischer Stoffe überhaupt, betrachten müssen. Meiner Auffassung nach liegt die Sache so. Mechanische Kräfte, wie sie beim Durchpressen durch einen Drahtzug entstehen, versetzen Nickel in einen Zustand, der es zur Erzeugung von Deformations- und Er-



wärmungsströmen geeignet macht. Dieselbe Eigenschaft erhält es durch die „moleculare Umlagerung“, welche der Magnetismus bewirkt. In Nickel haben wir die neue Erscheinung relativ rein vor uns. Circulare Magnetisirung, welche bis zu einem gewissen Grade ähnliche Wirkungen liefern kann, ist entweder überhaupt nicht vorhanden oder so wenig störend, dass sie die Haupterscheinung nicht verdeckt. Anders in Eisen. Hier ist gerade die circulare Magnetisirung sehr störend. Die vorstehende Arbeit gibt aber Mittel an die Hand, die Deformationsströme von den durch circulare Magnetisirung hervorgerufenen Inductionswirkungen zu trennen.

Da die Erscheinungen offenbar mit der Eigenschaft der Stoffe starke magnetische Erregungen annehmen, in engem Zusammenhang stehen, so kommen wir vielleicht umgekehrt von den Deformationsströmen aus einem Aufschlusse darüber näher: worin die bei einzelnen Körpern so räthselhaft stark hervortretende Fähigkeit, magnetisch polarisirbar zu sein, eigentlich bestehen mag.

VII. *Ueber die Verwendung einer Schwefelkugel zur Demonstration singulärer Schnitte an der Strahlenfläche; von A. Schrauf.*

§ 1. Der prismatische Schwefel ist wegen seiner starken Doppelbrechung besonders geeignet für Präparate zur Demonstration charakteristischer Eigenschaften der Strahlenfläche (Wellenfläche). Die zweckmässigste Gestalt solcher Präparate ist die Kugelform. Eine derartige Form des Schliffes ist wohl ungewöhnlich und macht den Calcül durch die Verbindung der Dioptrik und Wellenlehre complicirt, allein die Kugelform liefert an den singulären Punkten der Wellenfläche so schöne objective Bilder der Strahlenquerschnitte, dass dieser praktische Vortheil den theoretischen Nachtheil weit überwiegt.

Die von mir benutzte Schwefelkugel hat einen Durchmesser von 15 mm. Ich bin der Firma Dr. Steeg und

Reuter in Homburg sehr zu Dank verpflichtet, dass sie sich der Mühe unterzog, aus einem meiner Schwefelkrystalle von Truskawice dies Präparat tadellos herzustellen. Beim Gebrauche beansprucht Schwefel grosse Sorgfalt, weil jede plötzliche Erwärmung das Präparat rissig machen würde. Auch die feine Politur des Schwefels ist sehr empfindlich und wird leicht trübe und matt. Deshalb ist es empfehlenswerth, die Schwefelkugel für die Beobachtungen frei in eine Becherhülle einzulegen, ähnlich wie die Eichelfrucht in ihrer cupula sitzt. Dies hat auch den weiteren Vortheil, dass alle Zonen frei bleiben und durch blosses Drehen der Kugel in ihrer Becherhülle eingestellt werden können. Dieser Becher darf aber nicht mehr als das untere Viertheil der Kugel umfassen. Als Material für ihn empfiehlt sich ein schlechter Wärmeleiter, im Nothfalle kann ihn jeder Beobachter selbst aus schwarzem Siegellack fertigen.

Zur Controle der Beobachtungen ist die Kenntniss der optischen Constanten des Schwefels nöthig. Das Ergebniss meiner neuen Untersuchungen differirt nur unbedeutend von meinen früheren, schon 1860 veröffentlichten Angaben. Für 20° C. und Natriumlicht gilt: $\alpha = 2{,}2451$, $\beta = 2{,}0373$, $\gamma = 1{,}9584$, $\mathfrak{a}^2 = \gamma^{-2} = 0{,}26072$, $\mathfrak{b}^2 = 0{,}24091$, $\mathfrak{c}^2 = \alpha^{-2} = 0{,}19838$. Die Elasticitätsaxe $\mathfrak{c}$ ist die positive Bissectrix. Da im Folgenden theils Lage, theils Grösse der Elasticitätsaxen zu erwähnen nöthig ist, so sollen fortan mit $\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}$ die Zahlenwerthe; hingegen mit $X_\mathfrak{a}\, Y_\mathfrak{b}\, Z_\mathfrak{c}$ die Richtungen notirt werden. Es fällt somit $Z_\mathfrak{c}$ mit der Richtung der positiven Bissectrix, $X_\mathfrak{a}$ mit der zweiten Mittellinie zusammen. Bedeutet ferner V eine optische Axe für Wellen, also $V_1 V_2$ den gewöhnlichen wahren Axenwinkel, S die Richtung einer Strahlenaxe, φ_i den Winkel der inneren conischen Refraction, ψ_s den Winkel der äusseren[1]) conischen Refraction, so gilt:

$$VZ_\mathfrak{c} = 34^0\,18'; \quad SZ_\mathfrak{c} = 30^0\,45'; \quad \varphi_i = 6^0\,52'; \quad \psi_s = 7^0\,16'.$$

1) $\alpha\gamma \operatorname{tg}\varphi_i = \sqrt{\alpha^2 - \beta^2}\sqrt{\beta^2 - \gamma^2} = \beta^2 \operatorname{tg}\psi_s$. [Vgl. Billet, Optique 2. p. 557. 558.] Der Winkel der äusseren conischen Refraction ist daher bei negativen Krystallen etwas kleiner, bei positiven etwas grösser, als der Winkel der inneren conischen Refraction; doch der Unterschied beider beträgt nur Minuten.



Die Schwefelkugel kann benutzt werden zu exacten Beobachtungen mit parallelem Lichte und zur Demonstration mit convergenten Lichtstrahlen.

I. Untersuchungen im parallelen Lichte.

§ 2. Beobachtungen dieser Art erfordern nicht das directe Sonnenlicht; die gewöhnliche Gaslampe für monochromates Licht liefert genügend helle Bilder. Es empfiehlt sich, behufs Vornahme von Messungen, die Becherhülle mit Krystallkugel auf einem horizontalen Goniometer zu fixiren. Der Goniometer Fuess, Modell I, ist hierzu der tauglichste. Als Collimator ist zu verwenden das auf unendlich gestellte Einlassrohr mit einer kreisrunden Apertur (Lochblende) von 1 mm Durchmesser. Das Ocularrohr trägt die Vorstecklupe vorgeschlagen; gelegentlich wird ein Nicolkreis aufgesetzt. Zur Controle dienen die Beobachtungen mit oder ohne Nicol, mit oder ohne Lupe. Das auf unendlich eingestellte Beobachtungsfernrohr würde allein nicht die virtuellen Bilder sichtbar machen, welche durch die sphärische Form des Präparates erzeugt werden. Zu dem Zwecke muss seine Brennweite durch die Vorschlaglupe auf eine Distanz gleich dem Goniometerradius reducirt werden. Die hier zur Beobachtung gelangenden Phänomene werden nämlich sowohl durch die Kugelform des Präparates, als auch durch die Strahlenfläche bedingt. Die Einfachheit der mathematischen Discussion, welche planparallelen Präparaten genügt, ist hier nicht mehr vorhanden. Ich fand in der bisherigen Literatur keine Dioptrik doppeltbrechender Linsen, beabsichtige auch nicht, dieselbe zu liefern, und begnüge mich deshalb, die wichtigsten Sätze aus der Theorie der einfachbrechenden Linsen sinngemäss anzuwenden.

Für parallele Centralstrahlen, wie sie in der eingangs erwähnten Combination der Collimator liefert, liegt der Brennpunkt einer Kugellinse von Schwefel möglichst nahe der Austrittsfläche. Die hierfür unmittelbar passende Formel entnehme ich der Optik von Radicke (2. p. 169):

$$F = 2R.(n-1)/(2-n),$$

worin $1/F$ die Hauptbrennweite, $1/R$ der Radius, n der Brechungsexponent ist. Radicke setzt hinzu: wenn $n = 2$,

so wird $F = \infty$, und der Brennpunkt für parallele Strahlen fällt in die hintere Fläche. Berechnet man die Brennweiten einer Schwefelkugel vom Diameter 15 mm in der Art, dass man keine Rücksicht auf die Doppelbrechung nimmt und blos in obige Formel für n die Werthe α, β, γ einsetzt, so erhält man:

$$\frac{1}{F_\alpha} = -0{,}738 \text{ mm}; \quad \frac{1}{F_\beta} = -0{,}135 \text{ mm}; \quad \frac{1}{F_\gamma} = +0{,}163 \text{ mm}.$$

Es erzeugen also parallele Centralstrahlen, welche parallel $\dot{X}_\mathfrak{a}$ einfallen, zwei Brennpunkte (F_α F_β), welche im Inneren der Kugel liegen. Strahlen, welche parallel $Y_\mathfrak{b}$ oder $Z_\mathfrak{c}$ einfallen, liefern hingegen zwei Brennpunkte, den einen innerhalb, den zweiten knapp ausserhalb der Austrittsfläche. Weil bei dieser Berechnung die Variation der Brechungsexponenten mit der Richtung vernachlässigt, und nur monochromates Licht berücksichtigt ist, sind obige Zahlen für F auch nur Annäherungswerthe. Man erkennt aber aus ihnen zur Genüge, dass die erzeugten virtuellen Bilder nicht in einem Niveau liegen. Ferner wird durch diese Zahlen von F erklärt, warum das Beobachtungsfernrohr auf Entfernungen gleich dem Goniometerradius eingestellt werden muss, denn nur so vermag es die im Brennpunkte auf der Austrittsfläche erzeugten Bilder dem Auge zu übermitteln. Ist die Kugel centrirt, so liegt die Austrittsfläche etwas innerhalb der richtigen Sehweite der Lupe, welche bekanntlich auf das Centrum des Instrumentes justirt ist. Geringe Variationen in der scheinbaren Grösse der anvisirten Bilder werden daher eintreten, je nachdem Kugelmitte oder Austrittsfläche centrirt ist.

Bilder, welche sich auf der Austrittsfläche der Kugel zeigen, werden vom freien Auge als verkehrte Bilder des anvisirten Gegenstandes, z. B. einer Kerzenflamme gesehen. Ich nehme hier keine Rücksicht auf den Gang des Lichtstrahles im Auge selbst. Im Beobachtungsfernrohre erscheinen diese Bilder wieder aufrecht; sie sind aber zu beziehen auf das Bild der Krystallkugel, welches im Fernrohre verkehrt gesehen wird.

§ 3. Relative Lage der doppeltgebrochenen Strahlen in den Hauptschnitten. Diese Strahlen seien der Kürze

wegen mit ω, ε bezeichnet, je nachdem sie einem Kreise oder einem elliptischen Hauptschnitte der Strahlenfläche entsprechen. Ferner sei das einfallende Licht nicht als Strahlenbündel, sondern nur als ein einziger Strahl vorausgesetzt.

Kann die Schwefelkugel nach allen Richtungen eingestellt werden, und coincidirt deren Drehungsaxe mit der Limbusaxe, dann zeigt es sich, dass für alle intermediären Stellungen trotz der Linsenform volle räumliche Trennung der doppeltgebrochenen Strahlen eintritt. Die Hauptschnitte sind daran erkennbar, dass während einer vollen Umdrehung der Kugel: ω im Centrum des Gesichtsfeldes, ε hingegen wohl in variabler Distanz von ω, aber immer im Niveau der Drehungsebene verbleibt. Nur in den Richtungen der Elasticitätsaxen fallen ω und ε zusammen, das heisst, es pflanzen sich nach derselben Richtung zwei entgegengesetzt polarisirte Strahlen fort. Dies beweist die Richtigkeit der bekannten Annahme, dass für die Richtungen der Elasticitätsaxen die Tangenten an Kreis und Ellipse der Strahlenfläche parallel sind, daher der einfallende Strahl wohl polarisirt, aber nicht räumlich zerlegt wird.

Geht man in den Hauptschnitten von der Anfangsstellung Z_c (d. h. der einfallende Strahl ist parallel der Bissectrix) durch Drehen der Krystallkugel zu den Stellungen X_a oder Y_b über, so trennen sich die Strahlen ω, ε, und ε ist weniger von der Richtung Z_c abgelenkt als ω. Es entspricht dies sowohl der bekannten Bezeichnung attractorisch für positive Krystalle, als auch der Huygens'schen Construction der Tangente an Kreis und Ellipse. Die Einrichtung des Goniometers Modell I gestattet, die angulare Differenz zwischen den Strahlen ω und ε für jeden beliebig einfallenden Strahl zu messen. Das Schema der Beobachtungen ist beispielsweise im folgenden dargestellt.

1) Collimator parallel dem Beobachtungsfernrohr, beide fix. Erste Kugelstellung parallel Z_c, Ablesung am Limbus 0°. Zweite Kugelstellung parallel ω; Ablesung 35°.

2) Collimator wie früher. Kugel in zweiter Stellung fixirt. Beobachtungsfernrohr gedreht bis parallel ε. Limbus zeigt 28°.

Aus diesen Aufzeichnungen ergebe sich, dass ein ein-

fallender Strahl, welcher mit der Bissectrix einen Winkel von 35° $[\omega^0 - Z_c^0]$ macht, beim Austritt in zwei um 7° $= [\Delta(\omega^0 - \varepsilon^0)]$ divergirende Strahlen zerlegt ward.

Aehnlich wie bei der Doppelbrechung durch Prismen ist auch hier die angulare Differenz zwischen den Richtungen beider Strahlen $[\Delta(\omega^0 - \varepsilon^0)]$ variabel. ε entfernt sich anfangs von ω, erreicht bei gewisser Kugelstellung [d. i. bei bestimmter Neigung des einfallenden Strahles gegen die Elasticitätsaxe] sein Maximum der Deviation, um von da an sich wieder ω zu nähern. Die Function $\Delta(\omega^0 - \varepsilon^0)$ besitzt daher ein Maximum, und es ist die Frage naheliegend, bei welcher Kugelstellung dieses Maximum eintritt, und welchen Maximalwerth $\Delta(\omega^0 - \varepsilon^0)$ erreichen kann. Seien diese Fragen speciell für den Hauptschnitt $Z_c Y_b$ zu erörtern, so zeigt in dieser Zone die Construction der Wellenfläche den Kreis $\mathfrak{a}\mathfrak{a}$ und die Ellipse $\mathfrak{b}\mathfrak{c}$. Die Diameter $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{a}$ fallen in die Richtung Z_c. Durch zwei parallele Linien (die Tangenten an die Welle des Strahles in Luft) werden zwei Tangentialpunkte, c am Kreise und e an der Ellipse bestimmt. Die Diameter vom Centrum zu diesen Tangentialpunkten bilden mit Z_c die Winkel ω^0, ε^0. Der Winkel der beiden parallelen Tangenten mit Z_c soll mit k bezeichnet werden. Es gelten [1]) in diesem Falle die Gleichungen:

$$\operatorname{tg} \omega^0 = K, \quad \operatorname{tg} \varepsilon^0 = K \mathfrak{c}^2/\mathfrak{b}^2,$$

wobei cotang $k = K$ gesetzt ist. Als Bedingung für das Maximum gilt:

$$d\,(\operatorname{arc\,tg} K - \operatorname{arc\,tg} K \mathfrak{c}^2/\mathfrak{b}^2) = 0,$$

woraus für das Maximum der angularen Differenz $\omega^0 - \varepsilon^0$ in der Zone $Y_b Z_c$ folgt:

$$\operatorname{tg} \omega^0 = \mathfrak{b}/\mathfrak{c}, \quad \operatorname{tg} \varepsilon^0 = \mathfrak{c}/\mathfrak{b}.$$

1) Durch ein ähnliches Verfahren gelangt man auch indirect zur Kenntniss des Winkels ψ_e der äusseren conischen Refraction. Sei ω_s der Winkel der Strahlenaxe mit Z_c, so ist ω_s auch gleichzeitig der Winkel von der Normale am Kreisschnitt und von dem Diameter an den Tangentialpunkt der Ellipse. Die Tangente an die Ellipse macht den Winkel k, die Normale auf die Tangente den Winkel ε_s — mit Z_c. Dann ist:

$$\operatorname{tg} k \operatorname{tg} \omega_s = \mathfrak{c}^2/\mathfrak{a}^2$$
$$\operatorname{tg} \varepsilon_s = \operatorname{cotg} k = \operatorname{tg} \omega_s \mathfrak{a}^2/\mathfrak{c}^2.$$

In diesem Falle ist $\omega_s = 30°45'$, woraus $\varepsilon_s = 38°1'$ und $\psi_e = \varepsilon_s - \omega_s = 7°16'$ folgt (vgl. § 2).

Die Constanten des Schwefels geben hieraus für den genannten Hauptschnitt:

$$\begin{aligned}\omega^0 &= 47^0 46' 41''.6 \\ \varepsilon^0 &= 42^0 13' 18''.4\end{aligned} \quad \Delta(\omega^0 - \varepsilon^0) = 5^0\, 33'\, 23''2,$$

für die angulare Differenz der Strahlen im Innern der Strahlenfläche und für die Neigungen der Strahlen gegen die Richtung Z_r.

Man misst aber bei der oben erwähnten Versuchsanordnung nicht den inneren Winkel Δ, sondern den ihm entsprechenden Winkel in Luft, also $n \sin \Delta$; im vorliegenden Falle ist für die Richtung ε^0 zu nehmen $n = 2{,}1238$. Dies gibt für Δ in Luft $11^0 52'$; gemessen ward $11^0 40'$. Ferner ward beobachtet, dass ω^0 innerhalb der Grenzen $47^0 - 50^0$ liegt. Eine genauere Bestimmung von ω^0 war unmöglich, weil ω, ε — ähnlich dem Minimum der Deviation — sich nur langsam bei Drehung der Kugel aus ihrer Maximalstellung entfernen.

§ 4. Querschnitt der austretenden Strahlen ω, ε. Im vorhergehenden Paragraphen ward nur die Lage eines Lichtpunktes erörtert, der Collimator liefert jedoch ein Strahlenbündel von messbarem Durchmesser. Würde dieses Strahlenbündel eine isotrope Kugel passiren müssen, dann wären auch die Durchschnitte der austretenden Strahlen mit der Kugelfläche Kreise. Bei einer doppelbrechenden Kugel sind aber die vom austretenden Strahle durchschnittenen Kugeltheile nicht blos als Theile einer Linse, sondern auch als Theile der Strahlenfläche wirksam. Die Contour des austretenden Strahles wird deshalb dem Schnitte eines Conus mit einem ungleichaxigen Ellipsoide vergleichbar, und ist sowohl für ω als ε eine langgestreckte Ellipse. Eine analoge Beobachtung hat, wie ich meine, zuerst Haidinger[1]) an planparallem Aragonitpräparat gemacht. An einem solchen Präparate ist jedoch das Phänomen nur undeutlich zu sehen, während die Schwefelkugel die elliptischen Querschnitte mit messbarer Schärfe zeigt. Von Aragonit sagt Haidinger: „Der mehr abgelenkte Strahl bringt den Endpunkt der längeren Ellipsenaxe hervor, der weniger abgelenkte

1) Haidinger, Pogg. Ann. 96. p. 480. 1855.

den der kleineren Axe der Ellipse. Die eine Ellipse wird durch die innere Schale, die äussere durch die äussere Schale der Wellenfläche gebildet. Die Polarisation jeder derselben findet in der Richtung der grösseren Diagonalen statt." Diese Angabe gilt nur, wie ich hinzufüge, für eine negative Bissectrix und die durch sie gelegte Axenebene. Für die Axenebene und Bissectrix eines positiven Krystalls ist nicht die Polarisation, sondern die Schwingungsrichtung den grösseren Diametern der erwähnten elliptischen Querschnitte parallel. Dies kann mit Leichtigkeit an der Schwefelkugel geprüft werden. Ein solcher Gegensatz zwischen negativen und positiven Krystallen entspricht vollkommen ihrer Strahlenfläche. Aus letzterer ist auch das Verhältniss der beiden Ellipsendiameter zu ermitteln, wobei man weder die Linsenform, noch die Unterschiede zwischen den Brennweiten der verschiedenen Strahlen in eine Näherungsrechnung einzuführen braucht.

Im Punkte $\mathfrak{a}$ der Coordinatenaxe $Z_{\mathfrak{c}}$ treffen sich die aufeinander senkrecht stehenden Tracen der Wellenfläche: Kreis $\mathfrak{a}\mathfrak{a}$, Ellipse $\mathfrak{a}\mathfrak{c}$. Da der Querschnitt des einfallenden Strahles ein Kreis vom Diameter $2x$, der Strahl selbst parallel $Z_{\mathfrak{c}}$ ist, so können für den Calcül die erwähnten Curven $\mathfrak{a}\mathfrak{a}$, $\mathfrak{a}\mathfrak{c}$ in eine Ebene $Z_{\mathfrak{c}}X_{\mathfrak{a}}$ gelegt werden. In dieser Ebene sind dann die Coordinaten vom Schnittpunkte des Strahlenrandes mit der Ellipse: x, ζ; mit dem Kreise x, z. Der Strahl tritt aus normal zur Tangente am Schnittpunkte. Sind die Centriwinkel dieser Normalen für den Kreis mit k, für die Ellipse mit η bezeichnet, so ergibt sich aus den Prämissen:

$$\mathrm{tg}^2 k = x^2/(\mathfrak{a}^2 - x^2), \qquad \mathrm{tg}^2 \eta = \mathfrak{a}^2\mathfrak{a}^2x^2/\mathfrak{c}^2(\mathfrak{a}^2\mathfrak{c}^2 - \mathfrak{a}^2x^2),$$

$$\frac{\mathrm{tg}^2 \eta}{\mathrm{tg}^2 k} = \frac{\mathfrak{a}^2(\mathfrak{a}^2 - x^2)}{\mathfrak{c}^2(\mathfrak{c}^2 - x^2)}.$$

Diesem Verhältnisse der Tangenten entspricht das gesuchte Grössenverhältniss zwischen den zwei Diametern ac des austretenden elliptisch-cylindrischen Strahles, und man kann in Annäherung setzen:

$$\lim a/c = \mathfrak{a}^2/\mathfrak{c}^2 = 1{,}3146.$$

Durch analogen Calcül erhält man die Diameter b, c der Strahlenellipse in der auf die optische Axenebene senkrechten Zone $Z_{\mathfrak{c}}Y_{\mathfrak{b}}$ für parallel $Z_{\mathfrak{c}}$ einfallende Strahlen:

$$\lim b/c = \mathfrak{b}^2/\mathfrak{c}^2 = 1{,}2142.$$

Bei dieser Limitenbestimmung ist der Werth x, d. i. die Breite des Strahlenbündels vernachlässigt. Wenn aber auch x mit seinem hier geltenden Maximalwerth $x = \mathfrak{a}/15$ eingeführt würde, so hätte dies auf das Resultat nur geringen Einfluss.

Zahlreiche Messungen von $a:b:c$ bestätigten das theoretische Resultat. Für solche Beobachtungen erwies sich besonders dienlich die am Modell I von Fuess angebrachte Vorrichtung, Tangentialverschiebungen des Beobachtungsfernrohres zu messen. Die betreffende Mikrometerschraube hat einen Gang von 0,5 mm, der einer Verschiebung gleich 17′ 20″ der Limbustheilung entspricht. Diese Relation ermöglicht, Unterabtheilungen des Schraubenganges zu messen. Als Mittel dieser Beobachtungsreihen, ausgeführt im Sommer und Herbst, ergab sich:

$b = 1{,}250$	$c = 1{,}10$	$b/c = 1{,}136$ mm	berechnet 1,21 mm,
$b = 1{,}175$	$c = 1{,}00$	$b/c = 1{,}175$	
$a = 1{,}375$	$c = 1{,}050$	$a/c = 1{,}309$ mm	berechnet 1,31 mm.
$a = 1{,}200$	$c = 0{,}915$	$a/c = 1{,}311$	

Die relativen Zahlenverhältnisse stimmen in befriedigender Weise mit der Rechnung. Die einzelnen Beobachtungsreihen geben nicht gleiche absolute Werthe für die Bildgrössen vom Querschnitte des austretenden Strahles, indem diese von der willkürlichen und nicht immer identen Distanz zwischen Kugel, Fernrohr, Auge abhängen. In einem gewissen Sinne sind also diese verschiedenen Bildgrössen vergleichbar den Gesichtswinkeln für einen Gegenstand bei myopischem oder hypermetropischem Auge.

§ 5. Conische Refraction. Singuläre Punkte der Strahlenfläche. Der Ring[1]) der conischen Refraction kann an einer Schwefelkugel mit freiem Auge gesehen[2]) werden. An der benutzten Kugel (15 mm Diameter) habe ich direct mit einem Maassstabe den Durchmesser des Lichtringes mit freiem Auge gemessen und für ihn 2 mm gefunden. Diese Zahl, bezogen auf die Eintrittsstelle des Strahles, entspricht

1) $\varphi_i = 7{,}1^0$ vgl. Schrauf, Wien. Ber. **41.** p. 804. 1860.

2) Bereits von Boltzmann angegeben in seiner Abhandlung Wien. Ber. **70.** II. p. 844. 1874.

einer Apertur von 7° 37′, wenig verschieden von dem gerechneten φ_i.

Bei einem kugelförmigen Präparate beschränkt die sphärische Gestalt ohnehin den Ort des einfallenden Strahles. Es ist deshalb nicht nöthig, die Einfallsfläche mit durchbohrtem Stanniol zu verkleben, wie dies bei planplanen Platten geschehen muss. Die Versuche zeigen sogar, dass eine solche Blende die Ringe nur undeutlich macht. Deshalb kann man die Krystallkugel vollkommen frei lassen, bei guter Justirung derselben in der optischen Axenebene alle vier Ringe der conischen Refraction nacheinander beobachten und deren angulare Distanzen messen. Zu diesem Zwecke genügt es, bei fixen und parallelen Fernrohren die Kugel mit dem Limbus zu drehen.

Seien $V_1 V_2$ die Orte der zwei optischen Wellenaxen; $K_1 K_2$ und deren Antipoden $K_1' K_2'$ die Orte der inneren conischen Refraction, so gilt der Theorie zufolge: $\sphericalangle V_1 V_2 = K_1 K_2$. Theoretisch ist man daher im Stande, auf einem Umwege mittelst der conischen Refraction einen Axenwinkel in Luft zu messen, wenn die optischen Axen bei planplanen Präparaten auch nicht mehr in Luft austreten. Diesen Dienst im Interesse exacter Forschung sollte die Schwefelkugel mir leisten, und sie ward auch vornehmlich zu diesem Zwecke hergestellt. Aber Schwefel besitzt wegen seiner starken Brechung ein zu grosses Reactionsfeld für die conische Ringbildung, als dass der Winkel $K_1 K_2$ scharf messbar wäre. Der gerechnete Werth $Z_c K_1$ ist 35°, wenn man jene Kugelstellung mit 0° bezeichnet, bei welcher der einfallende Strahl parallel der Bissectrix Z_c ist. Die Messungen ergaben nun, dass die Ringbildung bereits nach einer Drehung der Kugel um $29\frac{1}{2}°$ sichtbar wird und erst verschwindet, wenn die Drehung der Kugel aus der Nullstellung den Werth 43° erreicht hat. Es zeigt sich mitten im Gesichtsfelde während einer Drehung der Kugel um ca. 13° der Ring der conischen Refraction, wenn auch im Anfange, Mitte und am Ende mit verschiedener Phase und Intensität. Grösste Schärfe und Intensität war bei $Z_c K_1 = 37$ bis 38° zu beobachten, woraus $K_1 K_2 = 74$ bis 76° folgt.

Das von Hamilton, Lloyd, Beer angegebene Gesetz

der Polarisation ist an unserem Präparate in ausgezeichneter Weise wahrzunehmen. Mit freiem Auge und Nicol erkennt man, dass in der Seite der Ringe, welche der Bissectrix $\mathfrak{c}$ zugewendet ist, die Schwingungen parallel der Axenebene erfolgen. Die Reihenfolge der Strahlen kann deshalb durch die Buchstabenfolge $\mathfrak{c}$ — $\varepsilon \bigcirc \omega$ — schematisirt werden. Die Beobachtungen mit Fernrohr und Vorstecklupe ergeben scheinbar ein entgegengesetztes Resultat, wenn man vergisst, die Verkehrung des Bildes von der Kugel in Betracht zu ziehen.

Die oben notirten Schwingungsrichtungen im Ringe, $\varepsilon \bigcirc \omega$, stimmen vollkommen mit der Strahlenfläche eines positiven Krystalles überein, und der rechten und linken Seite des Ringes verbleibt während aller Phasen der Ringbildung ihre charakteristische Schwingungsrichtung. Im Anfange der Ringbildung liegen die den Strahlen $\varepsilon \omega$ entsprechenden Stellen in der Axenebene; sie sind intensiv hell und durch weniger helle Ringsegmente miteinander verbunden. Die Mitte des Ringes bleibt auch bei weiterer Drehung der Kugel (das heisst: bei zunehmender angularer Entfernung der anvisirten Stelle von der Bissectrix $Z_{\mathfrak{c}}$) in der Mitte des Gesichtsfeldes. Allein die eben erwähnten hellen Stellen im Ringe selbst ändern mit jedem Grade der Kugeldrehung continuirlich ihren Ort in der Peripherie des Ringes, bis sie endlich wieder in die Axenebene gelangen, aber an Orte, die von der ursprünglichen Stellung um 180° (die halbe Ringperipherie) verschieden sind. Ist dies erreicht, dann beginnt der Ring zu verschwinden. Während dieser Ortsänderung haben die hellen Strahlen, trotzdem man ihre Wanderung im Ringe während der Kugeldrehung continuirlich verfolgen kann, auch successive ihr ursprüngliches Azimuth der Polarisation geändert und am Schlusse die entgegengesetzte Schwingungsrichtung angenommen. So verbleibt den Seiten des Ringes vom Anfange bis zum Ende der Sichtbarkeit die gleiche Polarisationsrichtung.

Aus dem Gesagten erhellt, dass die angulare Distanz zweier Ringe der conischen Refraction $K_1 K_2 = 2 Z_{\mathfrak{c}} K$ bis zu einem gewissen Betrage unabhängig ist von der Drehung der Kugel. Ein präciser Werth für $K_1 K_2$ lässt sich deshalb mit dem Goniometer nicht gewinnen; denn ist der Ring einmal

sichtbar, dann bewirkt bis zu einer gewissen Grenze die weitere Drehung der Kugel keine Verschiebung des Ringes im Gesichtsfelde, sondern nur ein Rotiren der Strahlen im Ringe um das Centrum dieses Ringes. Der Ring ist am hellsten und homogen in der Mitte zwischen Anfang und Endstellung, hier heben sich die hellen Stellen kaum merkbar von den übrigen ab; sie haben ein Azimuth der Polarisation von 45° und nehmen die obersten und untersten Segmente im Ringe ein. Diese Stellung kann auch gewählt werden, um die Winkel $K_1 K_2$ bei verschiedenen Beobachtungsserien und Combinationen der Ringe $K_1 K_2 K_1' K_2'$ auf eine idente und vergleichbare Ringphase zu beziehen.

Trotz dieser besprochenen Aenderung der Phasen des Ringes bleibt im wesentlichen die Ringbreite gleich, vorausgesetzt, das beobachtende Auge behält seine einmal gewählte Stellung bei. Hier tritt wohl die Complication unseres Phänomens mit der äusseren conischen Refraction wenig störend auf, weil nur parallele Strahlen einfallen. Aber trotz des Fernrohres merkt man doch Veränderungen im Aspecte der conischen Refraction. Diese hängen von der Distanz des beobachtenden Auges ab, wie solches schon Lloyd und Haidinger erkannt hatten. In unserem Falle sieht man eine helle Kreisscheibe, wenn das Auge knapp an das Ocular gepresst wird, hingegen nur eine helle Kreislinie, wenn man das Auge 10 cm weit vom Ocular entfernt hält. In normaler Beobachtungsdistanz wird ein mittelmässig breiter Ring gesehen.

Die Apertur des Ringes, d. h. der Winkel φ_i der inneren conischen Refraction kann nach zwei Methoden bestimmt werden.

Die erste Methode basirt auf einer genauen linearen Messung der scheinbaren Ringbreite im Gesichtsfelde des Beobachtungsfernrohres. Man setzt hierbei nach Lloyd voraus, dass für den theoretischen Diameter des Ringes der Mittelwerth gilt von den Diametern der ihn nach innen und aussen begrenzenden Kreise. Diese Messung der Diameter ist möglich mittelst eines verschiebbaren Oculars oder am Goniometer Modell I mittelst der Tangentialverschiebung des Fernrohres in toto. Zur Controle muss mittelst derselben

Messvorrichtung auch der Diameter der Kugel gemessen werden. Letzteres ergab in unserem Falle gut stimmende Resultate.

Grössere Beobachtungsreihen zu verschiedenen Zeiten durchgeführt, ergaben für die Länge der Diameter an der äusseren (a) und der inneren (i) Contour:

$$a = 2{,}30 \text{ mm} \qquad i = 1{,}10 \text{ mm}$$
$$= 2{,}42 \qquad\qquad = 0{,}96$$

Mittlerer Diameter = 1,695 mm. Kugeldiameter = 15 mm — $\varphi_i = 6^\circ 28'$.

Zweite Methode. Goniometrisch lässt sich die Apertur der conischen Refraction nur auf einem Umwege ermitteln. Es kommen nämlich die rechte oder linke Seite (ε, ω) des Ringes nur dann in die Mitte des Gesichtsfeldes, wenn der einfallende und austretende Strahl nicht vollkommen parallel sind. Dies erzielt man bei fixer Stellung von Kugel und Beobachtungsfernrohr durch Verschiebung des Collimators im Betrage einiger Grade. Wird so der Winkel $K_1 K_2$ — bei gleicher Anfangsphase beider Ringe — gemessen, und zwar einmal vom äusseren Rand ω_1 bis zum anderen äusseren Rande des zweiten Ringes ω_2, das zweite mal vom inneren Rande ε_1 bis ε_2, so erhält man zwei Werthe der conischen Ringdistanz, nämlich $K_1^\omega K_2^\omega$ und $K_1^\varepsilon K_2^\varepsilon$. Aus diesen Zahlen folgt φ_i, denn:

$$2\,\varphi_i = K_1^\omega K_2^\omega - K_1^\varepsilon K_2^\varepsilon.$$

Die entsprechenden Beobachtungsreihen, mit Gaslampenlicht durchgeführt, ergaben:

$$\left.\begin{array}{l} K_1^\omega K_2^\omega = 70^\circ 25' \\ K_1^\varepsilon K_2^\varepsilon = 56^\circ 41' \end{array}\right\rangle \Delta = 13^\circ 44', \qquad \begin{array}{l} \varphi_i = 6^\circ 52' \text{ beobachtet.} \\ \varphi_i^{Na} = 6^\circ 52' \text{ berechnet.} \end{array}$$

Veränderungen von circa 3° in der Stellung des Collimators reichen hin, um eine Ringseite statt der Ringmitte mit dem Verticalfaden des Beobachtungsfernrohrs zur Coincidenz zu bringen. Der Collimator muss der Bissectrix an der Einfallsfläche zugedreht werden, damit ω — hingegen von Z_t entfernt werden, damit ε in die Mitte des Gesichtsfeldes komme. Es folgt dies auch aus der Construction der einfallenden und gebrochenen Strahlen, indem die Aufgabe eigentlich lautet: der Einfallswinkel ist soweit zu ändern,

dass ω und ϵ näher zu dem früheren Einfallslothe hin gebrochen werden.

Die Dispersionsverhältnisse im Ringe zeigen bei unserer Substanz wenig Bemerkenswerthes, weil der optische Axenwinkel des Schwefels für die verschiedenen Wellenlängen sehr wenig variirt. Die Messungen bei mittlerer Ringphase und monochromatem Licht ergaben:

$$K_1 K_2 = 76^0 18' \text{ Natrium,}$$
$$K_1 K_2 = 76^0 14' \text{ Thallium.}$$

Im Sonnenlichte merkt man nur, dass die äussere Contour des Ringes an jener Seite intensiver grün gefärbt ist, welche der Bissectrix zugewendet ist. Eine grelle Spectralfärbung der Ringe ist jedoch sichtbar, wenn man denselben schief anvisirt. Dies wird erreicht durch Verschiebung des Beobachtungsfernrohrs bei geklemmter Kugel und Collimator. Bei geradsichtiger Beobachtung ist der ganze innere Saum roth, der gesammte äussere schwach grün tingrt. Ist aber der austretende Strahl etwa 10° gegen den einfallenden geneigt, dann verwandelt sich der Kreis in einen elliptischen Ring, dessen kürzerer Diameter in der Axen- und Limbusebene, und dessen innerer Saum und ebenso auch dessen äusserer Saum an den Schnittpunkten mit der Axenebene complementär gefärbt sind. Aus der ursprünglichen Reihenfolge der Farben: grün, roth, dunkel, roth, grün, wird die Reihenfolge, roth, grün, dunkel, roth, grün. Dies entspricht dem Uebergange des früher homogenen Ringes in zwei Spectra, die noch durch Kreissegmente zu einem ringähnlichen Gebilde vereint sind.

Schliesslich ist hervorzuheben, dass bei Verwendung parallelen Lichtes die objective Darstellung und die Projection des cylindrischen Strahlenbündels auf mattes Glas nicht möglich ist.

II. Demonstrationen mittelst convergenten Lichtes.

§ 6. Die wichtigsten und für die Form der Strahlenflächen massgebendsten Erscheinungen lassen sich mit Benutzung convergenten Sonnenlichtes objectiv darstellen. Für die Versuche ward eine optische Bank mit messbaren Inter-

vallen der Ständer benutzt. Die nothwendige Reihenfolge der Aufstellung ist folgende: Heliostat, Alaunlösung, Blende, planconvexe Linse von ca. 15 mm Brennweite und mit der convexen Seite der Schwefelkugel zugewendet, Schwefelkugel, matte Glastafel, Auge. Zwischen Linse und Kugel ward keine Blende eingeführt, weil die sphärische Form an sich das Eintrittsfeld beschränkt, andererseits die Versuche ohne diese Abblendung des Gesichtsfeldes weit besser gelingen.

Ist die Linse genau um ihre Brennweitendistanz von der Schwefelkugel entfernt, so erhält man die früher beschriebenen subjectiven Bilder auf der Austrittsfläche des Präparates, welche für eine objective Projection nicht taugen. Nähert man hingegen die Linse bis auf zwei Drittel ihrer Brennweite, bis sich auf der Eintrittsfläche eine ca. 1 mm grosse Brennfläche zeigt, dann sind die aus der Kugel austretenden Strahlen kräftig genug, um auf der matten Glastafel reelle Bilder, selbst bis zu 30 cm Grösse, zu erzeugen. Gaslampenlicht ist für so grosse Bilder nicht kräftig genug, genügt aber für solche von kleinerem Diameter. Das Gelingen des Versuches setzt nur ein genaues Centriren von Kugel und Linse voraus. Die zur Demonstration besonders wichtigen Kugellagen sind im Folgenden kurz besprochen.

§ 7. Austritt der Strahlen in der Richtung der Bissectrix. Ist die Axe des einfallenden Strahlenconus parallel Z_c, und trifft auch thatsächlich die Spitze dieses Conus die Kugel centrisch im Orte der Bissectrix, so tritt aus dem Präparate ein conisches Strahlenpaar mit gemeinsamer Axe. Dieser Strahlenconus besitzt aber keinen kreisförmigen, sondern einen doppelt elliptischen Querschnitt, und er gibt auf der matten Glastafel das reelle Bild zweier sich durchkreuzender heller elliptischer Scheiben. Eine dieser Ellipsen hat ihre längere Axe a horizontal, die zweite Ellipse hingegen a vertical gerichtet, und die Schwingungsrichtungen sind diesen längeren Axen parallel. In dem centralen Felde, welches beiden Ellipsen gemeinsam ist, ist der Lichtstrahl dipolarisirt[1]), und das Phänomen liefert einen guten Beweis für die Möglichkeit der Coëxistenz zweier Schwingungsazimuthe bei gleicher Fortpflanzungsrichtung der Strahlen.

1) Haidinger, Pogg. Ann. 96. p. 481. 1855.

Die absolute Grösse des objectiven Bildes hängt ab einerseits von der Distanz des auffangenden Glases, andererseits von der totalen Brennweite des hier vorliegenden Linsensystems, welches aus Beleuchtungslinse und Schwefelkugel combinirt ist. Da bei parallel einfallendem Lichte der Brennpunkt der Schwefelkugel (vgl. § 2) in der Austrittsfläche liegt, so wird nur bei divergent einfallendem Lichte die Brennweite positiv, hingegen hier, wo durch die genäherte Linse die Strahlen convergent gemacht sind, ist die Brennweite des Systems negativ. Der Brennpunkt liegt daher im Inneren des Präparates. Von ihm aus gehen divergente Strahlen zur Austrittsfläche und werden hier durch gewöhnliche Brechung noch mehr divergent gemacht. Deshalb hat der Conus der austretenden Strahlen gerade bei Annäherung der Linse an die Kugel eine sehr grosse Apertur.

Die Angabe einiger Messungen wird das eben Gesagte versinnlichen.

Es bezeichne L die Distanz in Luft zwischen Kugel und Linse, welche letztere ungefähr 15 mm Brennweite besass. Die Distanz in Luft zwischen matter Glastafel und Austrittsfläche der Kugel sei G. Ferner sei E das Maass der längeren, e das Maass der kürzeren Axe jener elliptischen Lichtscheiben, die beim Durchgang der Strahlen in der Richtung der Bissectrix auf der matten Glastafel objectiv sichtbar werden. Die Beobachtungen mittelst der optischen Bank ergaben hierfür folgende Werthe, alle in Millimetern angegeben.

L =	10,5	10,5	6,0	5,1
G =	90	210	65	155
E =	27	53	45	150
e =	16	30	30	100

Hieraus ergibt sich, dass im letzteren Falle ($E = 150$) die Apertur des austretenden Strahlenconus ca. 50° betrug.

§ 8. Conische Refraction. Dreht man die Krystallkugel um die mittlere Elasticitätsaxe, so gelangt man, von ç ausgehend, vorerst zu einer intermediären Stellung. In dieser trennen sich die eben besprochenen hellen Ellipsen und vereinigen sich erst bei fortgesetzter Drehung zu dem Ringe oder der hellen Kreisscheibe bei der conischen Refrac-

tion. Da convergentes Licht einfällt, verdankt das objective Bild der letzteren theils Strahlen der äusseren, theils solchen der inneren seinen Ursprung. Haidinger hat die schon von Lloyd beschriebene Variation der subjectiven Lichtbilder zurückgeführt auf die in verschiedener Entfernung stattbabenden Schnitte[1]) durch die vereinten Strahlenbündel der äusseren und inneren conischen Refraction. Die Ideen Haidinger's und Lissajous' weiter verfolgend, hat Billet die Trennung beider Strahlensysteme durch eine eingeschaltene Linse vorgeschlagen.[2]) Hier ist es wohl überflüssig, dieses von Haidinger und Billet besprochene Verhältniss weiter zu erörtern. Die Beschreibung der wichtigsten objectiven Phänomene mag genügen.

Die Grösse des Lichtbildes nimmt mit der Glasdistanz zu, mit der Linsendistanz ab (vgl. § 7). Der Diameter der äusseren Contour der grossen hellen Kreisscheibe sei Δ. Ist die Beleuchtungslinse in normaler Brennweite, so bildet sich nur ein heller Ring mit dunklem Mittelfelde, welches letztere den Diameter d besitzt, und in dessen Centrum ein kleiner, heller Punkt bemerkbar ist. Gemessen wurde:

$$L = 15 \text{ mm} \quad G = 180 \text{ mm} \quad \Delta = 40 \text{ mm} \quad d = 25 \text{ mm}.$$

Wird hingegen die Linse näher gerückt, so verengt sich das dunkle Feld. Es tritt der helle Punkt greller hervor, er verbreitet sich und bringt das ganze dunkle Centrum zum Verschwinden. Man hat dann in der Mitte der hellen Kreisscheibe kein dunkles, sondern ein intensiv beleuchtetes helles Feld, dessen Diameter h wohl mit der Glasdistanz zunimmt, jedoch mit der Annäherung der Linse an die Kugel wieder abnimmt. Ich erwähne beispielsweise folgende Messungen:

L =	12	12	10	7,5	mm
G =	200	280	140	125	"
Δ =	60	90	63	72	"
h =	29	43	14	8	"

Dass diese optischen Bilder die bekannte Polarisation der conischen Refraction zeigen, ist selbstverständlich. Man kann zu diesem Zwecke in den Gang der Lichtstrahlen ent-

1) Haidinger, Pogg. Ann. **96.** Fig. 26 u. 27. 1855.
2) Billet, Tr. de opt. phys. **2.** p. 573. Fig. 320.

weder einen Polarisator oder einen Analysator einschalten. Auch kann man, wie dies einst Haidinger that, den Lichtstrahl Platten von Calcit und Quarz passiren lassen, um die verschieden polarisirten Stellen im Ringe durch die verschiedenen complementären Farben zu markiren. Wegen der Verkehrung der Bilder wäre § 2 zu berücksichtigen. Schliesslich soll nur erwähnt werden, dass die austretenden Strahlen genug intensiv sind, um auch dann objective Bilder zu geben, wenn sie mittelst eines Spiegels auf eine Wand projicirt werden.

Wien, Januar 1889.

VIII. *Ueber den Einfluss elastischer Deformationen, speciell einseitigen Druckes, auf das optische Verhalten krystallinischer Körper; von Friedrich Pockels.*

Einleitung: Historische Uebersicht.

Die Thatsache, dass man in isotropen Körpern durch einseitigen Druck oder Zug Doppelbrechung hervorbringen kann, wurde im Anfange dieses Jahrhunderts von Brewster entdeckt. Derselbe untersuchte in einer Reihe von Arbeiten [1]) zunächst weiche organische Substanzen, wie Leim, Wachs, Harz, sodann Glas, Flussspath, Steinsalz und fand, dass sich diese Körper, wenn sie einseitigem Drucke ausgesetzt werden, wie negative, dagegen bei Einwirkung einseitigen Zuges wie positive optisch einaxige Krystalle verhalten, und ferner, dass der Gangunterschied der beiden Strahlen dem ausgeübten Drucke annähernd proportional ist. Während Brewster zu diesen Resultaten nur durch die Beobachtung der Interferenzfarben im polarisirten Lichte gelangte, wies Fresnel 1822 durch seinen bekannten Versuch mit Glasprismen die Doppelbrechung im comprimirten Glase direct nach. [2]) Schon einige Jahre früher

1) Brewster, Phil. Trans. 1815 p. 60, 1816 p. 156; Trans. of the Royal Soc. of Edinb. 8. 1818. p. 369; Pogg. Ann. 19. p. 527. 1830.

2) Fresnel, Ann. de chim. et de phys. (2) 20. p. 376. 1822.

hatte Fresnel versucht, die absoluten Aenderungen der Lichtgeschwindigkeit in gebogenen Glasstreifen durch Beobachtung der Verschiebung von Beugungsstreifen zu ermitteln, war aber zu keinem sicheren Resultate gelangt.[1])

Im Jahre 1841 legte F. Neumann der Berl. Acad. eine sehr umfangreiche Abhandlung[2]): „Ueber die Gesetze der Doppelbrechung des Lichtes in comprimirten und ungleichförmig erwärmten unkrystallinischen Körpern“ vor, in deren ersten Theile er eine allgemeine Theorie dieser Erscheinungen aufstellte. Neumann gelangte zu folgenden Ausdrücken für die drei Hauptlichtgeschwindigkeiten in einem deformirten isotropen Körper:

$$A = G + q x_x + p y_y + p z_z, \qquad B = G + p x_x + q y_y + p z_z,$$
$$C = G + p x_x + p y_y + q z_z,$$

worin G die Lichtgeschwindigkeit vor der Deformation, x_x, y_y, z_z die Hauptdilatationen und p, q zwei der Substanz eigenthümliche Constanten bedeuten. Aus Beobachtungen an einem gebogenen Glasstreifen berechnete Neumann die Werthe $(p - q)/G^2 = 0{,}126$, $p/G = -0{,}131$, $q/G = -0{,}213$, wobei die Lichtgeschwindigkeit in Luft $= 1$ gesetzt ist. Hiernach hätte eine durch allseitig gleichen Druck erzeugte Compression des Glases eine Abnahme des Brechungscoëfficienten zur Folge; dieses auffallende Resultat Neumann's beruht jedoch auf einer unrichtigen Berücksichtigung der Dickenänderung des Glasstreifens bei der Biegung.

Die erste Beobachtung über den Einfluss einseitigen Druckes auf die Doppelbrechung in optisch einaxigen Krystallen rührt ebenfalls von Brewster her.[3]) Nach ihm haben Moigno und Soleil[4]) über diesen Gegenstand Versuche angestellt (an Quarz, Beryll und Turmalin) und gefunden, dass optisch einaxige Krystalle durch einen senkrecht zur Axe ausgeübten Druck zweiaxig werden, und dass die Ebene der optischen Axe dann bei

1) Fresnel, Ann. de chim. et de phys. (2) **15.** p. 384. 1820; Pogg. Ann. **30.** p. 260. 1836.

2) Ein Auszug aus derselben findet sich in Pogg. Ann. **54.** p. 449. 1841 u. Berl. Ber. 1841. Theil II. p. 1.

3) Brewster, Trans. of the Roy. Soc. of Edinb. **8.** p. 281. 1818.

4) Moigno u. Soleil, Compt. rend. **30.** p. 361. 1850.

positiven Krystallen parallel der Druckrichtung, bei negativen senkrecht zu derselben ist.

Dieses Verhalten stimmt überein mit den Beobachtungen Brewster's und Neumann's an isotropen Körpern, wonach letztere durch einseitigen Druck negativ einaxig werden.

Die Untersuchung der Doppelbrechung im comprimirten oder dilatirten Glase wurde von Wertheim[1]) wieder aufgenommen. Derselbe unterwarf Glasparallelepipeda einem gleichförmigen messbaren Drucke, indem er sie vermittelst einer einfachen Vorrichtung durch Gewichte belastete, und fand durch zahlreiche Beobachtungen bei verschiedenen Belastungen die Behauptung Brewster's, dass die Stärke der Doppelbrechung dem Drucke proportional sei, vollkommen bestätigt. Ferner constatirte er, dass der durch einseitige Dilatation hervorgebrachte Gangunterschied dem durch die gleich grosse einseitige Compression erzeugten entgegengesetzt gleich, und dass der Gangunterschied der Wellenlänge umgekehrt proportional war. Wertheim dehnte seine Versuche auch auf reguläre Krystalle, nämlich auf Alaun, Steinsalz und Flussspath aus[2]), wobei es ihm auffiel, dass die Schwingungsrichtungen in den comprimirten Krystallplatten oft bedeutend von der Druckrichtung und der zu ihr senkrechten Richtung abwichen, und dass der erzeugte Gangunterschied unter sonst ganz gleichen Umständen sehr verschieden gross war, wenn der Druck auf verschiedene Flächenpaare der Krystallparallelepipeda ausgeübt wurde. Er glaubte gefunden zu haben, dass dieses scheinbar anomale Verhalten von der Ausbildung der natürlichen Krystallflächen abhinge; würfelförmige Krystalle von Steinsalz und Flussspath zeigten dasselbe nicht. Der Charakter der durch Druck erzeugten Doppelbrechung war bei allen untersuchten Körpern derselbe wie beim Glase. Aus dem Jahre 1855 ist eine Abhandlung von Bravais[3]) zu erwähnen, in welcher numerische Werthe des Gangunterschiedes des ordinären und extraordinä-

---

1) Wertheim, Compt. rend. **32.** p. 289. 1851; Pogg. Ann. **86.** p. 321. 1852.

2) Wertheim, Compt. rend. **33.** p. 576. 1851; **35.** p. 276. 1852 u. Pogg. Ann. **86.** p. 321. 1852; **87.** p. 498. 1852.

3) Bravais, Ann. de chim. et de phys. (3) **43.** p. 147. 1855; Pogg. Ann. **96.** p. 395. 1855.



ren Strahles im einseitig comprimirten Glase und Steinsalze angegeben sind.

Versuche mit einaxigen Krystallen wurden wieder von Pfaff[1]) angestellt, jedoch mit ziemlich rohen Hülfsmitteln; die von Moigno und Soleil aufgestellte Regel bestätigte sich bei allen von ihm untersuchten Krystallen, nämlich bei den positiven: Quarz, Zirkon, Apophyllit, und den negativen: Kalkspath, Beryll, Turmalin, Honigstein. Uebrigens untersuchte Pfaff hauptsächlich die bleibenden Veränderungen, welche die Interferenzringe im Kalkspath infolge der Bildung von Zwillingslamellen durch starken Druck erleiden. Aehnliche Beobachtungen, wie diejenigen Pfaff's, sind später von Hrn. Van der Willigen mitgetheilt worden.[2])

Die durch einseitigen Druck erzeugte Doppelbrechung des Glases bildete nochmals den Gegenstand einer grösseren Arbeit, welche Hr. Mach 1872 veröffentlichte.[3]) Aus den nach einer empfindlichen Beobachtungsmethode (welche auf der Verschiebung von Interferenzstreifen im Spectrum beruhte) ausgeführten Messungen desselben ergab sich im Mittel $(p - q)/G^2 = 0,134$. Hr. Mach fand ausserdem mittelst des Jamin'schen Interferentialrefractors, dass sich die Geschwindigkeit der parallel der Druckrichtung polarisirten Welle in demselben Sinne, aber doppelt so stark änderte, als diejenige der senkrecht zur Druckrichtung polarisirten Welle. Hieraus und aus obigem Werthe von $(p-q)/G^2$ berechnete Hr. Mach $p/G = -0,132$, $q/G = -0,216$, wobei jedoch ein Fehler vorgekommen ist.

Die Herren Mach und Merten stellten auch eine Untersuchung an: „Ueber die Aenderung der Lichtgeschwindigkeit im Quarz durch Druck"[4]), welche zwar nur qualitative, aber sehr interessante Resultate ergeben hat, besonders da der senkrecht zur Axe gepresste Quarz das erste Beispiel eines optisch zweiaxigen circularpolarisirenden Krystalles darbot. Es zeigte sich

---

1) Pfaff, Pogg. Ann. 107. p. 333. 1859; 108. p. 598. 1859.

2) Van der Willigen, Arch. de musée de Teyler 3. p. 292. 1874.

3) Mach, Pogg. Ann. 146. p. 314. 1872; Optisch-akustische Versuche, Prag 1873.

4) Mach u. Merten, Wien. Ber. (2) 72. p. 315. 1875; Pogg. Ann. 156. p. 639. 1875.

unter Anderem, dass die Drehung der Polarisationsebene für einen Strahl, der sich im comprimirten Quarz parallel einer der optischen Axen fortpflanzt, merklich dieselbe ist, wie für einen der Hauptaxe parallelen Strahl vor der Compression. Ferner fand Hr. Mach, dass im Quarz durch einen in beliebiger Richtung ausgeübten Druck die Geschwindigkeiten der sich senkrecht zur Druckrichtung fortpflanzenden Strahlen stets verkleinert werden.

Dass man in isotropen Körpern durch Druck oder Zug auch Dichroismus erzeugen kann, wurde zuerst von Hrn. Kundt[1]) an Kautschuk, dann von Hrn. v. Seherr-Thoss[2]) an auf Glas gestrichenen breiartigen Farbstoffen und, was besonders bemerkenswerth erscheint, von Hrn. v. Lasaulx[3]) an Krystallen der Silberhaloide beobachtet.

1880 veröffentlichte Hr. Macé de Lépinay eine umfangreiche experimentelle Arbeit über die accidentelle Doppelbrechung in Glas[4]), welche hauptsächlich die durch ungleichförmige Erwärmung hervorgerufenen Erscheinungen zum Gegenstande hat.

Eine Abhandlung von Hrn. Jannetaz[5]), eine von Hrn. Bücking[6]) und mehrere von Hrn. Klocke[7]) beziehen sich auf Alaun und einige andere krystallisirte Körper, welche im natürlichen Zustande optische Anomalieen zeigen, sowie auf die künstliche Nachahmung der letzteren durch gespannte Colloide. Besonders ist noch zu erwähnen die Abhandlung von Hrn. Bücking: „Ueber den Einfluss eines messbaren Druckes auf doppeltbrechende Mineralien“.[8]) Hr. Bücking unterwarf senkrecht zur optischen Axe geschnittene Platten von Quarz, Beryll, Apatit und Turmalin einem seitlichen Drucke, der durch eine

1) Kundt, Pogg. Ann. **151.** p. 126. 1874.

2) v. Seherr-Thoss, Wied. Ann. **6.** p. 270. 1879.

3) v. Lasaulx, Sitzungsber. der schles. Ges. f. vaterl. Cultur. 1879. p. 171.

4) Macé de Lépinay, Ann. de chim. et de phys. (5) **19.** p. 5. 1880.

5) Jannetaz, Zeitschr. f. Kryst. **4.** p. 421. 1880.

6) Bücking, N. Jahrb. f. Min. **1.** Ref. p. 177. 1881; Ztsch. d. deutschen geolog. Ges. **32.** p. 199. 1880.

7) Klocke, Ber. d. Verhandl. d. Naturf.-Ges. zu Freiburg i. B. 1881. p. 31; N. Jahrb. f. Min. **2.** p. 249. 1881.

8) Bücking, Zeitschr. f. Kryst. **7.** p. 555. 1883.

Schraube ausgeübt und mittelst einer Feder gemessen wurde, und beobachtete die Grösse des entstehenden optischen Axenwinkels; er wollte das Gesetz finden, nach welchem der letztere mit dem Drucke zunimmt, und hat zu diesem Zwecke die Grösse des Axenwinkels als Function des Druckes durch Curven dargestellt. Nimmt man an, dass sich die drei Hauptlichtgeschwindigkeiten proportional mit dem Drucke ändern, und dass diese Aenderungen sehr klein sind gegen die Differenz der Hauptlichtgeschwindigkeiten im undeformirten Krystall, so muss der Axenwinkel der Quadratwurzel aus dem Drucke proportional sein. Berechnet man hiernach die Beobachtungen von Hrn. Bücking, so ergibt sich eine ziemlich gute Uebereinstimmung, wenigstens beim Beryll und Apatit.

Seit dieser Arbeit Bücking's scheinen keine Untersuchungen über den Einfluss von elastischen Deformationen auf die optischen Eigenschaften krystallinischer Körper angestellt zu sein. Dagegen ist noch ganz kürzlich eine umfangreiche Abhandlung über die Doppelbrechung im comprimirten Glase von Hrn. Kerr veröffentlicht worden[1]), welcher die absoluten Aenderungen der Lichtgeschwindigkeit nach einer neuen Methode bestimmt hat.

Endlich mögen hier noch diejenigen Untersuchungen erwähnt werden, welche sich auf die Aenderung der Doppelbrechung mit der Temperatur beziehen. Die ersten derartigen Beobachtungen hat Rudberg[2]) angestellt, welcher die Aenderung der Hauptbrechungscoëfficienten von Quarz, Kalkspath und Aragonit bei Erwärmung mittelst Prismen bestimmte. Die Beobachtungen an Quarz und Kalkspath wurden später nach einer feineren Methode von Fizeau[3]) wiederholt. Die Aenderung der Stärke der Doppelbrechung mit der Temperatur untersuchte Pfaff[4]) an verschiedenen Krystallen, die Aenderung

1) Kerr, Phil. Mag. **26.** Octoberheft. 1888. Auf die Ergebnisse der Untersuchungen Neumann's, Mach's und Kerr's über die Doppelbrechung im comprimirten Glase werde ich in einem Anhange der nachstehenden Abhandlung etwas näher eingehen.

2) Rudberg, Pogg. Ann. **26.** p. 291. 1832.

3) Fizeau, Compt. rend. **58.** p. 923. 1864; Pogg. Ann. **119.** p. 97, 111, 297. 1863; Pogg. Ann. **123.** p. 515. 1864.

4) Pfaff, Pogg. Ann. **123.** p. 179. 1864; Sitzungsber. der phys.-med. Soc. zu Erlangen 1878. p. 213.

des Axenwinkels zahlreicher zweiaxiger Krystalle bestimmte Descloiseaux.[1]) In neuerer Zeit ist eine sehr umfangreiche Arbeit über den Einfluss der Temperatur auf die Brechungscoëfficienten von Quarz, Beryll und Flussspath von Hrn. Dufet[2]) und eine solche über die Aenderung der Brechungscoëfficienten des Quarzes von Hrn. Müller[3]) veröffentlicht worden.

Eine Uebersicht der Litteratur, welche sich auf die künstliche Erzeugung resp. Aenderung der Doppelbrechung durch Druck und Erwärmung bezieht, findet sich in Verdet's „Vorlesungen über die Wellentheorie des Lichtes" (deutsche Bearbeitung von Exner) am Schlusse des Abschnittes über accidentelle Doppelbrechung (p. 332—334).

In der nachstehenden Arbeit, welche ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Voigt ausgeführt habe, soll zunächst im Anschluss an die von Neumann für isotrope Körper gegebene Theorie die Einwirkung einer beliebigen homogenen elastischen Deformation auf das optische Verhalten krystallinischer Körper theoretisch behandelt werden. Sodann sollen die erhaltenen Formeln speciell auf rhomboëdrische und reguläre Krystalle, auf welche ein einseitiger Druck ausgeübt wird, angewandt und mit den Resultaten von Beobachtungen verglichen werden, welche ich an Bergkrystall und Flussspath im physikalischen Institute zu Göttingen angestellt habe. Sämmtliche Hülfsmittel für die experimentelle Untersuchung wurden mir vom physikalischen Institute zur Verfügung gestellt. Das Material für die untersuchten Krystallparallelepipeda verdanke ich Hrn. Prof. Voigt; es entstammt denselben Krystallen von Quarz und Flussspath, aus welchen die von Hrn. Prof. Voigt zur Bestimmung der Elasticitätsconstanten verwendeten Stäbchen hergestellt worden sind. Dieses Material war für die vorliegende Untersuchung besonders werthvoll, weil bei derselben die genaue Kenntniss der Elasticitätsconstanten erforderlich ist.

---

1) Descloiseaux, Compt. rend. **62.** p. 988. 1866 u. Pogg. Ann. **119.** p. 481. 1863.

2) Dufet, Bull. de la soc. minér. de France 1885. **7.** p. 182; **8.** p. 187 u. 257.

3) Müller, Publ. des astrophysik. Observat. zu Potsdam **4.** p. 151. 1885.



I. Theoretischer Theil.

1. Allgemeine Formeln.

Die Neumann'sche Theorie bedarf für krystallinische Körper deshalb einer Verallgemeinerung, weil bei diesen das optische Symmetrieaxensystem im Allgemeinen nicht, wie bei isotropen Körpern, mit dem Hauptdilatationsaxensystem zusammenfallen kann, also die Lage des ersteren erst aus der gegebenen Deformation bestimmt werden muss.

Die erste Annahme, welche der Theorie zu Grunde gelegt werden soll, ist die, dass auch in einem innerhalb der Elasticitätsgrenzen deformirten krystallinischen Körper noch die Fresnel-Neumann'schen Gesetze für die Fortpflanzung des Lichtes gelten — eine Annahme, welche wohl dadurch einigermaassen berechtigt ist, dass bisher noch in keinem doppeltbrechenden Medium eine Abweichung von jenen Gesetzen nachgewiesen worden ist. Gemäss dieser Annahme gibt es nach der Deformation wieder ein Fresnel'sches Ovaloid, dessen Hauptaxen (das sind die Hauptlichtgeschwindigkeiten) mit ω_x, ω_y, ω_z bezeichnet werden mögen; parallel diesen Hauptaxen seien die x-, y- und z-Axe eines rechtwinkligen Coordinatensystems. Der Radiusvector ϱ des Ovaloids ist dann als Function seiner auf das Hauptaxensystem bezogenen Richtungscosinus μ, ν, π gegeben durch:

$$\varrho^2 = \omega_x^2 \mu^2 + \omega_y^2 \nu^2 + \omega_z^2 \pi^2. \tag{1}$$

Diese Gleichung des Ovaloids soll nun auf dasjenige Coordinatensystem x^0, y^0, z^0 transformirt werden, welches das optische Symmetrieaxensystem im undeformirten Krystall, bei höher symmetrischen Krystallen also zugleich ein krystallographisches Symmetrieaxensystem ist. Die Bezeichnung der neuen optischen Symmetrieaxen soll stets so gewählt werden, dass bei der Deformation ein stetiger Uebergang von x^0 in x, y^0 in y, z^0 in z stattfindet. Die Richtungscosinus der x-, y- und z-Axe in Bezug auf das Coordinatensystem x^0, y^0, z^0 sollen in der aus nachstehender Tabelle ersichtlichen Weise bezeichnet werden:

(2)

	x	y	z
x^0	α_1	β_1	γ_1
y^0	α_2	β_2	γ_2
z^0	α_3	β_3	γ_3

Ferner seien μ^0, ν^0, π^0 die Richtungscosinus des Radiusvectors ϱ in Bezug auf das Axensystem x^0, y^0, z^0; dann ist

$$\mu = \mu^0\alpha_1 + \nu^0\alpha_2 + \pi^0\alpha_3, \qquad \nu = \mu^0\beta_1 + \nu^0\beta_2 + \pi^0\beta_3,$$
$$\pi = \mu^0\gamma_1 + \nu^0\gamma_2 + \pi^0\gamma_3.$$

Durch Einsetzung dieser Ausdrücke in (1) erhält man die Gleichung des neuen Ovaloids, bezogen auf das Axensystem x^0, y^0, z^0:

$$(3) \quad \varrho^2 = B_{11}\mu^{02} + B_{22}\nu^{02} + B_{33}\pi^{02} + 2B_{23}\nu^0\pi^0 + 2B_{31}\pi^0\mu^0 + 2B_{12}\mu^0\nu^0,$$

wo gesetzt ist:

$$(4) \quad \begin{cases} \omega_x^2\alpha_1^2 + \omega_y^2\beta_1^2 + \omega_z^2\gamma_1^2 = B_{11}, & \omega_x^2\alpha_2\alpha_3 + \omega_y^2\beta_2\beta_3 + \omega_z^2\gamma_2\gamma_3 = B_{23}, \\ \omega_x^2\alpha_2^2 + \omega_y^2\beta_2^2 + \omega_z^2\gamma_2^2 = B_{22}, & \omega_x^2\alpha_3\alpha_1 + \omega_y^2\beta_3\beta_1 + \omega_z^2\gamma_3\gamma_1 = B_{31}, \\ \omega_x^2\alpha_3^2 + \omega_y^2\beta_3^2 + \omega_z^2\gamma_3^2 = B_{33}, & \omega_x^2\alpha_1\alpha_2 + \omega_y^2\beta_1\beta_2 + \omega_z^2\gamma_1\gamma_2 = B_{12}. \end{cases}$$

Die Grössen B_{11}, B_{22}, B_{33}, B_{23}, B_{31}, B_{12} können „Bestimmungsstücke des Ovaloids“ genannt werden. Ist keine Deformation vorhanden, so wird $B_{11} = \omega_x^{02}$, $B_{22} = \omega_y^{02}$, $B_{33} = \omega_z^{02}$, $B_{23} = B_{31} = B_{12} = 0$. Die Grössen $B_{11} - \omega_x^{02}, \ldots B_{23}, \ldots$ sind offenbar Functionen der von Kirchhoff mit x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y bezeichneten Deformationsgrössen (Dilatationen und Winkeländerungen), durch welche ja der Zustand des deformirten Körpers völlig bestimmt ist; diese Functionen erhalten den Werth 0, wenn die Argumente $= 0$ werden.

Es soll nun die Annahme gemacht werden, dass man sich bei der Entwickelung dieser Functionen nach Potenzen von $x_x, \ldots y_z \ldots$ auf die Glieder erster Ordnung beschränken kann. Dann sind $B_{11} - \omega_x^{02}, \ldots B_{23}, \ldots$ homogene lineare Functionen der Deformationsgrössen, es ist also zu setzen:

$$(5) \quad \begin{cases} B_{11} - \omega_x^{0\,2} = a_{11}x_x + a_{12}y_y + a_{13}z_z + a_{14}y_z + a_{15}z_x + a_{16}x_y, \\ B_{22} - \omega_y^{0\,2} = a_{21}x_x + \ldots + \ldots + a_{24}y_z + \ldots + \ldots, \\ B_{33} - \omega_z^{0\,2} = a_{31}x_x + \ldots + \ldots + a_{34}y_z + \ldots + \ldots, \\ B_{23} = a_{41}x_x + \ldots + \ldots + a_{44}y_z + \ldots + \ldots, \\ B_{31} = a_{51}x_x + \ldots + \ldots + a_{54}y_z + \ldots + \ldots, \\ B_{12} = a_{61}x_x + \ldots + \ldots + a_{64}y_z + \ldots + \ldots, \end{cases}$$

wo die a_{hk} der Substanz eigenthümliche Constanten, die aber noch von der Wellenlänge abhängen können, und $x_x, \ldots y_z, \ldots$ die auf das ursprüngliche Symmetrieaxensystem x^0, y^0, z^0 bezogenen Deformationsgrössen bezeichnen. Die Grössen

$B_{11}, \ldots, B_{23} \ldots$ sind nun als durch die Formeln (5) gegeben zu betrachten, und die Gleichungen (4) sind zur Bestimmung der Unbekannten ω_x^2, ω_y^2, ω_z^2, $\alpha_1, \ldots \gamma_3$, d. h. der Grössen und Richtungen der Hauptaxen des Ovaloids im deformirten Krystall, zu verwenden. Indem man die Gleichungen (4) der Reihe nach mit den Factoren:

$$\beta_1\gamma_1, \quad \beta_2\gamma_2, \quad \beta_3\gamma_3, \quad \beta_2\gamma_3+\beta_3\gamma_2, \quad \beta_3\gamma_1+\beta_1\gamma_3, \quad \beta_1\gamma_2+\beta_2\gamma_1$$

multiplicirt und dann addirt, und indem man ebenso mit den beiden analogen Factorensystemen verfährt, erhält man, da die linken Seiten verschwinden, die drei Gleichungen:

$$(6)\begin{cases} 0 = B_{11}\beta_1\gamma_1+B_{22}\beta_2\gamma_2+B_{33}\beta_3\gamma_3+B_{23}(\beta_2\gamma_3+\beta_3\gamma_2)+B_{31}(\beta_1\gamma_3+\beta_3\gamma_1) \\ \qquad +B_{12}(\beta_1\gamma_2+\beta_2\gamma_1), \\ 0 = B_{11}\gamma_1\alpha_1+B_{22}\gamma_2\alpha_2+B_{33}\gamma_3\alpha_3+B_{23}(\gamma_2\alpha_3+\gamma_3\alpha_2)+B_{31}(\gamma_1\alpha_3+\gamma_3\alpha_1) \\ \qquad +B_{12}(\gamma_1\alpha_2+\gamma_2\alpha_1), \\ 0 = B_{11}\alpha_1\beta_1+B_{22}\alpha_2\beta_2+B_{33}\alpha_3\beta_3+B_{23}(\alpha_2\beta_3+\alpha_3\beta_2)+B_{31}(\alpha_1\beta_3+\alpha_3\beta_1) \\ \qquad +B_{12}(\alpha_1\beta_2+\alpha_2\beta_1). \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen sind die Richtungscosinus $\alpha_1, \ldots \gamma_3$ zu berechnen. Zu diesem Zwecke kann man die letzteren durch drei Winkel ϑ, φ, ψ in folgender Weise ausdrücken:

$$(7)\begin{cases} \alpha_1 = -\cos\varphi\cos\psi\cos\vartheta - \sin\varphi\sin\psi, \\ \beta_1 = -\sin\varphi\cos\psi\cos\vartheta + \cos\varphi\sin\psi, \\ \gamma_1 = \cos\psi\sin\vartheta, \\ \alpha_2 = -\cos\varphi\sin\psi\cos\vartheta + \sin\varphi\cos\psi, \\ \beta_2 = -\sin\varphi\sin\psi\cos\vartheta - \cos\varphi\cos\psi, \\ \gamma_2 = \sin\psi\sin\vartheta, \end{cases} \qquad \begin{aligned} \alpha_3 &= \cos\varphi\sin\vartheta, \\ \beta_3 &= \sin\varphi\sin\vartheta, \\ \gamma_3 &= \cos\vartheta. \end{aligned}$$

Die Bedeutung der Winkel φ, ψ, ϑ ist aus der nebenstehenden Figur ersichtlich, in welcher:

$$\widehat{ZZ^0} = \vartheta, \quad \widehat{X^0T^0} = \psi, \quad \widehat{XT} = \varphi \text{ ist.}$$

Man kann nun aus den beiden ersten Gleichungen (6) die Gleichungen ableiten:

$$(B_{11}-B_{33})\gamma_1\gamma_3 - B_{23}\gamma_1\gamma_2 + B_{31}(\gamma_3^2-\gamma_1^2) + B_{12}\gamma_2\gamma_3 = 0,$$
$$(B_{22}-B_{33})\gamma_2\gamma_3 + B_{23}(\gamma_3^2-\gamma_2^2) - B_{31}\gamma_1\gamma_2 + B_{12}\gamma_1\gamma_3 = 0,$$

aus welchen man, wenn ϑ nicht $= 0$ ist, durch Einführung der Ausdrücke (7) folgende cubische Gleichung für $\operatorname{tg}\psi$ erhält:

$$
(8)\left\{\begin{aligned}
&\operatorname{tg}^3\psi\,\{B_{23}(B_{31}^2-B_{12}^2)+B_{31}B_{12}(B_{22}-B_{33})\}\\
&+\operatorname{tg}^2\psi\,\{B_{31}(B_{11}-B_{33})(B_{22}-B_{33})-B_{23}B_{12}(2B_{11}-B_{22}-B_{33})\\
&\qquad\qquad -B_{31}(2B_{23}^2-B_{31}^2-B_{12}^2)\}\\
&+\operatorname{tg}\psi\,\{B_{23}(B_{22}-B_{11})(B_{11}-B_{33})-B_{31}B_{12}(2B_{22}-B_{11}-B_{33})\\
&\qquad\qquad -B_{23}(2B_{31}^2-B_{23}^2-B_{12}^2)\}\\
&+B_{12}B_{23}(B_{11}-B_{33})+B_{31}(B_{23}^2-B_{12}^2)=0.
\end{aligned}\right.
$$

Man erhält drei Werthe für $\operatorname{tg}\psi$, weil man die neuen Symmetrieaxen zunächst in beliebiger Reihenfolge mit x, y, z bezeichnen kann. Verfährt man aber bei der Bezeichnung nach dem oben erwähnten Principe, so ist ψ vollständig (bis auf $\pm\pi$) bestimmt. Aus dem so erhaltenen Werthe von ψ ergibt sich ϑ mittelst der Formel:

$$
(9)\qquad \operatorname{tg}\vartheta = \frac{B_{31}\sin\psi - B_{23}\cos\psi}{\frac{1}{2}(B_{22}-B_{11})\sin 2\psi + B_{12}\cos 2\psi}.
$$

Schliesslich kann man aus der dritten der Gleichungen (6) folgende Gleichung für $\operatorname{tg}2\varphi$ ableiten:

$$
(10)\ \operatorname{tg}2\varphi = \frac{\cos\vartheta\,\{(B_{11}-B_{22})\sin 2\psi - 2B_{12}\cos 2\psi\} + 2\sin\vartheta\,\{B_{23}\cos\psi - B_{31}\sin\psi\}}{\begin{aligned}&\cos^2\vartheta\,\{B_{11}\cos^2\psi + B_{22}\sin^2\psi - B_{33} + B_{12}\sin 2\psi\}\\ &-\sin 2\vartheta\,\{B_{23}\sin\psi + B_{31}\cos\psi\} + B_{12}\sin 2\psi - B_{11}\sin^2\psi - B_{22}\cos^2\psi + B_{33}\end{aligned}},
$$

durch welche φ bis auf $\pm\frac{1}{2}\pi$ bestimmt ist; man hat denjenigen Werth von φ zu wählen, für welchen bei verschwindender Deformation $\varphi - \psi = \pi$ wird. Die Berechnung von ψ, ϑ, φ lässt sich übrigens in vielen Fällen bedeutend vereinfachen, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Nachdem ψ, ϑ, φ und damit $\alpha_1, \ldots \gamma_3$ gefunden sind, erhält man ω_x^2, ω_y^2, ω_z^2, indem man die Gleichungen (4) mit dem Factorensystem

$$
\alpha_1^2,\quad \alpha_2^2,\quad \alpha_3^2,\quad 2\alpha_2\alpha_3,\quad 2\alpha_3\alpha_1,\quad 2\alpha_1\alpha_2
$$

und den beiden analogen multiplicirt und addirt. Auf diese Weise ergeben sich folgende Formeln für die Hauptlichtgeschwindigkeiten nach der Deformation:

$$
(11)\left\{\begin{aligned}
\omega_x^2 &= B_{11}\alpha_1^2 + B_{22}\alpha_2^2 + B_{33}\alpha_3^2 + 2B_{23}\alpha_2\alpha_3 + 2B_{31}\alpha_3\alpha_1 + 2B_{12}\alpha_1\alpha_2,\\
\omega_y^2 &= B_{11}\beta_1^2 + B_{22}\beta_2^2 + B_{33}\beta_3^2 + 2B_{23}\beta_2\beta_3 + 2B_{31}\beta_3\beta_1 + 2B_{12}\beta_1\beta_2,\\
\omega_z^2 &= B_{11}\gamma_1^2 + B_{22}\gamma_2^2 + B_{33}\gamma_3^2 + 2B_{23}\gamma_2\gamma_3 + 2B_{31}\gamma_3\gamma_1 + 2B_{12}\gamma_1\gamma_2.
\end{aligned}\right.
$$

Die Gleichungen (6) erhält man auch, wenn man loidgleichung (3) auf das zunächst unbekannte Coordinat x, y, z transformirt und die Factoren von $2\nu\pi$, $2\pi\mu$, 2 Null setzt; die Ausdrücke (11) sind die Coëfficienten ν^2, π^2 in der so transformirten Ovaloidgleichung. transformiren sich die Grössen $B_{11}, \ldots B_{23}, \ldots$ gena wie die elastischen Druckkräfte $X_x, \ldots Y_z, \ldots$.

Man kann die Richtung und Grösse der Haupt neuen Ovaloids aus dessen Gleichung:

$$\varrho^2 = B_{11}\mu^{0\,2} + B_{22}\nu^{0\,2} + B_{33}\pi^{0\,2} + 2B_{23}\nu^0\pi^0 + 2B_{31}\pi^0\mu^0 +$$

auch in der Weise bestimmen, dass man die Ma Minima von ϱ^2 aufsucht. Dies führt zunächst auf chungen:

$$\frac{B_{11}\mu^0 + B_{12}\nu^0 + B_{31}\pi^0}{\mu^0} = \frac{B_{12}\mu^0 + B_{22}\nu^0 + B_{23}\pi^0}{\nu^0} = \frac{B_{31}\mu^0 + B_{23}\nu^0 +}{\pi^0}$$

woraus sich nachstehende cubische Gleichung für die der halben Hauptaxen $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ ergibt:

$$(12) \qquad \begin{vmatrix} B_{11} - \omega^2 & B_{12} & B_{31} \\ B_{12} & B_{22} - \omega^2 & B_{23} \\ B_{31} & B_{23} & B_{33} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0.$$

Sind die Wurzeln derselben $(\omega_x^2, \omega_y^2, \omega_z^2)$ bere hat man zur Bestimmung der Richtungscosinus $\alpha_1, \ldots$ Systeme von je drei linearen Gleichungen von der F

$$(13) \qquad \begin{cases} B_{11}\mu^0 + B_{12}\nu^0 + B_{31}\pi^0 = \mu^0\omega^2, \\ B_{12}\mu^0 + B_{22}\nu^0 + B_{23}\pi^0 = \nu^0\omega^2, \\ B_{31}\mu^0 + B_{23}\nu^0 + B_{33}\pi^0 = \pi^0\omega^2. \end{cases}$$

Setzt man in denselben

$$\omega^2 = \omega_x^2, \quad \omega_y^2, \quad \omega_z^2,$$

so wird

$$\mu^0 = \alpha_1, \ \beta_1, \ \gamma_1, \quad \nu^0 = \alpha_2, \ \beta_2, \ \gamma_2, \quad \pi^0 = \alpha_3,$$

Näherungsformeln zur Bestimmung der B gen der optischen Symmetrieaxen in defo zweiaxigen Krystallen. Es ist von vornherein wa lich, dass die Grössen B_{23}, B_{31}, B_{12} immer von Grössenordnung sein werden, wie $B_{11} - \omega_x^{0\,2}$, B $B_{33} - \omega_z^{0\,2}$. Nun sind aber die Aenderungen der schwindigkeiten, welche man durch starken Druck bringen vermag, nach allen bisherigen Erfahrungen im

sehr klein gegen die Differenzen der Hauptlichtgeschwindigkeiten in doppeltbrechenden Krystallen, selbst in solchen mit sehr schwacher Doppelbrechung; daher sind auch die Grössen $B_{11} - \omega_x^{02}$, $B_{22} - \omega_y^{02}$, $B_{33} - \omega_z^{02}$, B_{23}, B_{31}, B_{12} als sehr klein gegen $\omega_x^{02} - \omega_y^{02}$, $\omega_y^{02} - \omega_z^{02}$, $\omega_z^{02} - \omega_x^{02}$ oder auch gegen $B_{11} - B_{22}$, $B_{22} - B_{33}$, $B_{33} - B_{11}$ zu betrachten. Behält man in der Gl. (8) für $\operatorname{tg}\psi$ nur die Grössen erster Ordnung bei, so erhält man:

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{B_{23}}{B_{31}} \cdot \frac{B_{11} - B_{33}}{B_{22} - B_{33}} \quad \text{oder} \quad = \frac{B_{23}}{B_{31}} \cdot \frac{\omega_x{}^{02} - \omega_z{}^{02}}{\omega_y{}^{02} - \omega_z{}^{02}};$$

ferner folgt dann aus (9):

$$\operatorname{tg}\vartheta = \sqrt{\left(\frac{B_{23}}{\omega_y{}^{02} - \omega_z{}^{02}}\right)^2 + \left(\frac{B_{31}}{\omega_x{}^{02} - \omega_z{}^{02}}\right)^2},$$

und aus (10):

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \operatorname{tg}\left(2\psi - \operatorname{arctg}\frac{2 B_{12}}{B_{11} - B_{22}}\right),$$

$$\operatorname{tg} 2(\psi - \varphi) = \frac{2 B_{12}}{B_{11} - B_{22}} \quad \text{oder auch} \quad \operatorname{tg} 2(\pi + \psi - \varphi) = \frac{2 B_{12}}{B_{11} - B_{22}}.$$

Es ist $\pi + \psi - \varphi$ die Drehung um die z^0-Axe in positivem Sinne, welche das optische Symmetrieaxensystem durch die Deformation erleidet; diese Drehung werde mit Φ_z, ebenso die Drehungen um die x^0-, resp. y^0-Axe mit Φ_x, resp. Φ_y bezeichnet. Dann gelten die Formeln:

$$(14) \quad \operatorname{tg} 2\Phi_x = \frac{2 B_{23}}{B_{22} - B_{33}}, \quad \operatorname{tg} 2\Phi_y = \frac{2 B_{31}}{B_{33} - B_{11}}, \quad \operatorname{tg} 2\Phi_z = \frac{2 B_{12}}{B_{11} - B_{22}},$$

und zwar streng, wenn die x^0-, resp. die y^0- oder die z^0-Axe bei der Deformation eine Symmetrieaxe bleibt, dagegen in erster Näherung für alle optisch zweiaxigen Krystalle. Bei letzteren kann man auch in den Nennern ω_x^{02}, ω_y^{02}, ω_z^{02} statt B_{11}, B_{22}, B_{33} schreiben und die Bogen statt der Tangenten setzen; die Drehungswinkel sind dann also dem Drucke nahezu proportional, da ja B_{23}, B_{31}, B_{12} lineare Functionen des Druckes sind. Man erhält in dem letzteren Falle für die Richtungscosinus $\alpha_1, \ldots \gamma_3$ folgende Näherungsformeln:

$$(14') \quad \begin{cases} \alpha_1 = \beta_2 = \gamma_3 = 1, \\ \alpha_2 = -\beta_1 = \dfrac{B_{12}}{\omega_x{}^{02} - \omega_y{}^{02}}, \quad -\alpha_3 = \gamma_1 = \dfrac{B_{31}}{\omega_z{}^{02} - \omega_x{}^{02}}, \\ \beta_3 = -\gamma_2 = \dfrac{B_{23}}{\omega_y{}^{02} - \omega_z{}^{02}}, \end{cases}$$

und die Quadrate der neuen Hauptlichtgeschwindigkeiten sind bis auf Grössen zweiter Ordnung durch die Grössen B_{11}, B_{22}, B_{33} selbst gegeben.

Bei optisch einaxigen Krystallen, deren Hauptaxe die z^0-Axe ist, sind nur die Näherungsformeln für Φ_x und Φ_y anwendbar.

Bemerkung über absorbirende Krystalle. Durch die im Vorhergehenden aufgestellten Formeln wird sich wahrscheinlich auch die Aenderung der optischen Eigenschaften absorbirender Krystalle infolge elastischer Deformation darstellen lassen. Denn Hr. Drude hat in seiner Inauguraldissertation[1]) gezeigt, dass sich die Gesetze für die Fortpflanzung ebener Wellen mit in der Wellenebene constanter Amplitude in absorbirenden krystallinischen Medien durch dieselben Formeln darstellen lassen, wie in durchsichtigen krystallinischen Medien, wenn man complexe Grössen einführt. Es werden dann $\omega_x^{0\,2}$, $\omega_y^{0\,2}$, $\omega_z^{0\,2}$ complexe Grössen, ebenso alle Richtungscosinus, da das „ursprüngliche Symmetrieaxensystem" x^0, y^0, z^0 und um so mehr das Coordinatensystem x, y, z (im Allgemeinen) nicht mehr reell ist. Ferner sind in dem Ansatze (5) die Constanten a_{hk} complex zu nehmen, und es werden somit auch die Grössen $B_{11}, \ldots B_{23}, \ldots$ complex; die letzteren entsprechen den von Hrn. Drude mit $a_{11}, \ldots a_{23}, \ldots$ bezeichneten Grössen. Bei monoklinen und triklinen Krystallen, wo das Axensystem x^0, y^0, z^0 nicht reell ist, werden natürlich auch die auf dasselbe bezogenen „Deformationsgrössen" $x_x, \ldots y_z, \ldots$ complex; denn dieselben sind aus den gegebenen reellen Deformationsgrössen mittelst der gewöhnlichen Transformationsformeln, in welche die von Hrn. Drude mit ε, η, ζ bezeichneten complexen „Richtungscosinus" einzuführen sind, zu berechnen. Nachdem aus den Formeln (6) bis (11) oder (12) und (13) die complexen Richtungscosinus der neuen imaginären Symmetrieaxen und die neuen Grössen $\omega_x{}^2 = \mathcal{A}_1$, $\omega_y{}^2 = \mathcal{A}_2$, $\omega_z{}^2 = \mathcal{A}_3$ berechnet sind, kann man mit Hülfe der von Hrn. Drude gegebenen Formeln (25) bis (27) für eine gegebene Richtung im deformirten Krystall die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der zu ihr senkrechten ebenen Wellen und die zugehörigen Absorptionscoëfficienten bestimmen.

1) P. Drude, Wied. Ann. 32. p. 584. 1887.

Ein näheres Eingehen auf diesen Gegenstand bietet indessen wohl wenig Interesse, da noch keine anderen Beobachtungen über die Aenderung der Absorption durch Druck oder Zug vorhanden zu sein scheinen, als die in der Einleitung erwähnten von Hrn. Kundt an Kautschuk, von Hrn. v. Lasaulx an Silberhaloiden und von Hrn. v. Seherr-Thoss (sowie früher von Brewster und Haidinger) an dünnen Schichten breiartiger Farbstoffe, und da es sich in allen diesen Fällen um Deformationen handelte, auf welche die Elasticitätstheorie nicht anwendbar ist. Die Versuche, in gefärbtem Glase durch Compression Dichroismus hervorzubringen, sind bisher vergeblich gewesen. Uebrigens hat man auch zur Nachweisung geringer Aenderungen der Absorption kein annähernd so feines Hülfsmittel, wie zur Bestimmung geringer Geschwindigkeitsänderungen.

2. Reduction der Anzahl der Constanten a_{hk} für die einzelnen Krystallsysteme.

Die Ausdrücke (5) für $B_{11}, \ldots B_{23}, \ldots$ enthalten 36 verschiedene Constanten a_{hk}; diese Anzahl lässt sich im Allgemeinen, d. h. für trikline Krystalle, nicht auf eine geringere reduciren; wenigstens ist es mir nicht gelungen, einen Grund aufzufinden, aus welchem sich, analog wie bei den Elasticitätsconstanten aus dem Vorhandensein eines Potentials für die elastischen Druckkräfte, die Gleichheit von a_{hk} und a_{kh} schliessen liesse.

Für die Krystallsysteme mit Symmetrieaxen ergibt sich eine Reduction der Anzahl der Constanten daraus, dass die Grössen $B_{11} - \omega_x^{0\,2}, \ldots B_{23}, \ldots$ bezogen auf zwei gleichwerthige, durch eine Drehung von $2\pi/n$ ($n = 2, 3, 4, 6$) um eine n-zählige Symmetrieaxe in einander übergehende Coordinatensysteme, sich in gleicher Weise durch die auf dasselbe Coordinatensystem bezogenen Grössen $x_x, \ldots y_z, \ldots$ ausdrücken müssen.

Monoklines System. Es ist eine zweizählige Symmetrieaxe vorhanden; dieselbe werde zur x^0-Axe gewählt. Bei einer Drehung von π um diese Axe bleiben x_x, y_y, z_z, y_z ungeändert, z_x und x_y wechseln das Vorzeichen. Ferner folgt aus den Formeln (4), dass $B_{11} - \omega_x^{0\,2}$, $B_{22} - \omega_y^{0\,2}$, $B_{33} - \omega_z^{0\,2}$ und B_{23}

ungeändert bleiben, hingegen B_{31} und B_{12} in $-B_{31}$ u[illegible] übergehen. Hieraus ergibt sich, dass folgende Consta[illegible] Ansatzes (5) verschwinden müssen:

$a_{15}, a_{25}, a_{35}, a_{45}, a_{16}, a_{26}, a_{36}, a_{46}, a_{51}, a_{52}, a_{53}, a_{54}, a_{61}, a_{6}$[illegible] sodass man erhält:

$$
(15)\quad \begin{cases} B_{11}-\omega_x^{0^2}=a_{11}x_x+a_{12}y_y+a_{13}z_z+a_{14}y_z, & \\ B_{22}-\omega_y^{0^2}=a_{21}x_x+a_{22}y_y+a_{23}z_z+a_{24}y_z, & B_{31}=a_{55}\ldots \\ B_{33}-\omega_z^{0^2}=a_{31}x_x+a_{32}y_y+a_{33}z_z+a_{34}y_z, & B_{12}=a_{65}\ldots \\ \qquad B_{23}=a_{41}x_x+a_{42}y_y+a_{43}z_z+a_{44}y_z, & \end{cases}
$$

Diese Gleichungen gelten nur für eine bestimmt[illegible] da sowohl die Lage der y^0- und z^0-Axe, als die Co[illegible] a_{hk} von der Wellenlänge abhängen können.

Rhombisches System. Hier sind auch die y^0[illegible] Axe zweizählige Symmetrieaxen; daraus ergibt sich du[illegible] der obigen analoge Erwägung, dass auch noch die 8 [illegible] ten $a_{14}, a_{24}, a_{34}, a_{41}, a_{42}, a_{43}, a_{56}, a_{65}$ verschwinden sodass folgender Ansatz mit 12 Constanten resultirt:

$$
(16)\quad \begin{cases} B_{11}-\omega_x^{0^2}=a_{11}x_x+a_{12}y_y+a_{13}z_z, & B_{23}=a_{44}y_z, \\ B_{22}-\omega_y^{0^2}=a_{21}x_x+a_{22}y_y+a_{23}z_z, & B_{31}=a_{55}z_x, \\ B_{33}-\omega_z^{0^2}=a_{31}x_x+a_{32}y_y+a_{33}z_z, & B_{12}=a_{66}x_y. \end{cases}
$$

Tetragonales System. Die vierzählige Symm[illegible] sei die z^0-Axe, zwei von den zu ersterer senkrechten zwei[illegible] Symmetrieaxen seien die x^0- und y^0-Axe. Dann ge[illegible] nächst die Formeln (16), in denen sich aber die Zahl [illegible] schiedenen a_{hk} vermittelst der oben erwähnten Schl[illegible] angewandt auf eine Drehung von $\pi/2$ um die z^0-A[illegible] mindern lässt. Es wurde schon im ersten Abschnitte [illegible] dass sich die Grössen $B_{11}, .. B_{23}, ..$ bei einer beliebigen [illegible] des Coordinatensystems gerade so transformiren, wie [illegible] stischen Druckkräfte $X_x, .. Y_z, ...$ Im vorliegenden F[illegible] nun dasselbe für $B_{11}-\omega_x^{0^2}$, $B_{22}-\omega_y^{0^2}$, $B_{33}-\omega_z^{0^2}$, B_{23}, [illegible] weil die tetragonalen Krystalle optisch einaxig sind u[illegible] $\omega_x^0=\omega_y^0$ ist. Da nun diese Grössen auch ebenso [illegible] elastischen Druckkräfte durch $x_x, .. y_z, ..$ ausgedrückt sin[illegible] det hier ganz dieselbe Rechnung Anwendung, welche [illegible] duction der Anzahl der Elasticitätsconstanten dient u[illegible]

in Neumann's Vorlesungen über Elasticitätstheorie durchgeführt ist.[1]) Es ergeben sich die Relationen:

$$a_{22} = a_{11}, \quad a_{21} = a_{12}, \quad a_{23} = a_{13}, \quad a_{32} = a_{31}, \quad a_{55} = a_{44},$$

sodass für tetragonale Krystalle folgende Formeln mit 7 Constanten gelten:

$$(17) \quad \begin{cases} B_{11} - \omega_x^{0^2} = a_{11} x_x + a_{12} y_y + a_{13} z_z, & B_{23} = a_{44} y_z, \\ B_{22} - \omega_x^{0^2} = a_{12} x_x + a_{11} y_y + a_{13} z_z, & B_{31} = a_{44} z_x, \\ B_{33} - \omega_z^{0^2} = a_{31} x_x + a_{31} y_y + a_{33} z_z, & B_{12} = a_{66} x_y. \end{cases}$$

Reguläres System. Da bei diesem die x^0- und y^0-Axe der z^0-Axe gleichwerthig sind, so muss $a_{13} = a_{31} = a_{12}$, $a_{33} = a_{11}$, $a_{66} = a_{44}$ sein, folglich, da auch $\omega_z^0 = \omega_x^0 = \omega^0$ wird:

$$(18) \quad \begin{cases} B_{11} - \omega^{0^2} = a_{11} x_x + a_{12} y_y + a_{12} z_z = (a_{11} - a_{12}) x_x + a_{12} \varDelta, \\ B_{22} - \omega^{0^2} = a_{12} x_x + a_{11} y_y + a_{12} z_z = (a_{11} - a_{12}) y_y + a_{12} \varDelta, \\ B_{33} - \omega^{0^2} = a_{12} x_x + a_{12} y_y + a_{11} z_z = (a_{11} - a_{12}) z_z + a_{12} \varDelta, \\ B = a_{44} y_z, \quad B_{31} = a_{44} z_x, \quad B_{12} = a_{44} x_y, \end{cases}$$

wo $\varDelta$ die cubische Dilatation $(x_x + y_y + z_z)$ bedeutet.

Bei unkrystallinischen Körpern müssen die Ausdrücke für $B_{11}, \ldots B_{23}, \ldots$ bei irgend einer Drehung des Coordinatensystems unverändert bleiben; daraus folgt, dass die Relation:

$$a_{44} = \frac{1}{2}(a_{11} - a_{12})$$

bestehen muss. Zwischen a_{11}, a_{12} und den Neumann'schen Grössen p, q besteht der Zusammenhang:

$$a_{11} = 2\,\omega^0 q, \qquad a_{12} = 2\,\omega^0 p.$$

Hexagonales System. Die z^0-Axe sei die sechszählige Symmetrieaxe, die x^0-Axe eine zweizählige Symmetrieaxe der einen Art, die y^0-Axe die darauf senkrechte der anderen Art. Es gilt dann zunächst der Ansatz (16). Bei einer Drehung des Coordinatensystems von $\pi/3$ um die z^0-Axe müssen diese Gleichungen ungeändert bleiben; es gilt hier (und beim rhomboëdrischen Systeme) dasselbe, was beim tetragonalen System gesagt wurde, und die Rechnung findet sich in § 83 der Neumann'schen Vorlesung. Es ergeben sich folgende Formeln mit 6 verschiedenen Constanten:

1) Cf. Vorlesungen über die Theorie der Elasticität von F. Neumann, herausgegeben von O. E. Meyer. § 81.

$$
19)\quad \begin{cases}
B_{11} - \omega_x^{0^2} = a_{11} x_x + a_{12} y_y + a_{13} z_z, \\
B_{22} - \omega_x^{0^2} = a_{12} x_x + a_{11} y_y + a_{13} z_z, \\
B_{33} - \omega_z^{0^2} = a_{31} x_x + a_{31} y_y + a_{33} z_z, \\
B_{23} = a_{44} y_z, \quad B_{31} = a_{44} z_x, \quad B_{12} = \tfrac{1}{2}(a_{11} - a_{12}) x_y.
\end{cases}
$$

Alle gegen die Hauptaxe gleich geneigten Richtungen sind hier gleichwerthig.

Rhomboëdrisches System. Die z^0-Axe sei die Hauptaxe, welche eine dreizählige Symmetrieaxe ist, die x^0-Axe eine der zweizähligen Symmetrieaxen; die y^0-Axe ist dann keine Symmetrieaxe, man muss daher von den Formeln (15) ausgehen. Stellt man die Bedingungen dafür auf, dass bei einer Drehung von $2\pi/3$ um die z^0-Axe die Form jener Gleichungen unverändert bleibt, so ergeben sich die Relationen[1]):

$$
a_{22} = a_{11}, \; a_{21} = a_{12}, \; a_{23} = a_{13}, \; a_{32} = a_{31}, \; a_{44} = a_{55}, \; a_{66} = \tfrac{1}{2}(a_{11} - a_{12}),
$$
$$
a_{24} = -a_{14}, \; a_{42} = -a_{41}, \; a_{43} = a_{34} = 0, \; a_{56} = a_{41}, \; a_{65} = a_{14},
$$

folglich bleiben 8 verschiedene Constanten übrig, und es wird:

$$
(20)\quad \begin{cases}
B_{11} - \omega_x^{0^2} = a_{11} x_x + a_{12} y_y + a_{13} z_z + a_{14} y_z, \\
B_{22} - \omega_x^{0^2} = a_{12} x_x + a_{11} y_y + a_{13} z_z - a_{14} y_z, \\
B_{33} - \omega_z^{0^2} = a_{31} x_x + a_{31} y_y + a_{33} z_z, \\
B_{23} = a_{41} x_x - a_{41} y_y + a_{44} y_z, \\
B_{31} = a_{44} z_x + a_{41} x_y, \\
B_{12} = a_{14} z_x + \tfrac{1}{2}(a_{11} - a_{12}) x_y.
\end{cases}
$$

Anmerkung. Die in den beiden vorhergehenden Abschnitten entwickelten Formeln sind auch anwendbar zur mathematischen Behandlung der Aenderung der Wärmeleitungsfähigkeit krystallinischer Körper durch elastische Deformationen[2]); an Stelle von ω_x^2, ω_y^2, ω_z^2 treten dann die Hauptwärmeleitungscoëfficienten k_1, k_2, k_3. (Man gelangt zu diesem Resultate, indem man für die Coëfficienten in der Differentialgleichung der Wärmeleitung, d. h. für die Grössen $B_{11}, \ldots B_{23}, \ldots$ lineare Functionen der Deformationen $x_x, \ldots y_z, \ldots$ einführt.)

---

1) Vgl. F. Neumann, l. c. § 84; dort ist die y-Axe eine zweizählige Symmetrieaxe.

2) Eine solche Aenderung ist von Sénarmont an Glas und Porzellan nachgewiesen worden. Ann. de chim. et de phys. (3) **23.** p. 257.

3. Verschiedene Coordinatensysteme von physikalischer Bedeutung.

Wenn man in den Gleichungen (6) bis (11) oder (12) und (13) die Grössen:

$$B_{11},\ B_{22},\ B_{33},\ B_{23},\ B_{31},\ B_{12},\ \omega^2\ (\text{oder}\ \rho^2)$$

resp. durch $(1+x_x)^2$, $(1+y_y)^2$, $(1+z_z)^2$, y_z, z_x, x_y, $(1+\lambda)^2$ ersetzt, so bestimmen jene Gleichungen die Richtungen der Hauptdilatationsaxen und die Hauptdilatationen λ_x, λ_y, λ_z.

Damit nun die Gleichungen (6) mit den aus ihnen durch die vorstehende Substitution erhaltenen identisch werden, müssen die Ausdrücke für $B_{11}, \ldots B_{23}, \ldots$ die Form haben:

$$B_{11}=\omega^{0^2}+a_1 x_x+a_2 \Delta,\quad B_{22}=\omega^{0^2}+a_1 y_y+a_2 \Delta,\quad B_{33}=\omega^{0^2}+a_1 z_z+a_2 \Delta,$$
$$B_{23}=\tfrac{1}{2}a_1 y_z,\quad B_{31}=\tfrac{1}{2}a_1 z_x,\quad B_{12}=\tfrac{1}{2}a_1 x_y.$$

Hieraus folgt, dass das optische Symmetrieaxensystem nach einer beliebigen Deformation mit dem Hauptdilatationsaxensystem nur bei unkrystallinischen Körpern zusammenfällt.

Ein anderes Coordinatensystem, welches physikalische Bedeutung besitzt, wird durch die Formeln (6) bestimmt, wenn man in denselben $B_{11}-\omega_x^{0^2}$, $B_{22}-\omega_y^{0^2}$, $B_{33}-\omega_z^{0^2}$ an Stelle von B_{11}, B_{22}, B_{33} setzt. Nimmt man nämlich an, dass durch die Deformation analoge Wechselwirkungen zwischen den ponderabelen Molecülen und Aethertheilchen hervorgerufen werden, wie diejenigen, welche Hr. Voigt in seiner „Theorie des Lichtes für vollkommen durchsichtige Medien“[1]) als in natürlichen doppeltbrechenden Körpern wirksam annimmt, so muss es auch ein Coordinatensystem x', y', z' geben, in Bezug auf welches die Differentialgleichungen der Aetherschwingungen beim Vorhandensein der durch die Deformation erregten Kräfte allein die Form annehmen würden:

$$\Gamma\frac{\partial^2 u'}{\partial t^2}=A'_{11}\frac{\partial^2 u'}{\partial x'^2}+A'_{12}\frac{\partial^2 u'}{\partial y'^2}+A'_{13}\frac{\partial^2 u'}{\partial z'^2}+\frac{\partial L'}{\partial x'},$$
$$\Gamma\frac{\partial^2 v'}{\partial t^2}=A'_{21}\frac{\partial^2 v'}{\partial x'^2}+A'_{22}\frac{\partial^2 v'}{\partial y'^2}+A'_{23}\frac{\partial^2 v'}{\partial z'^2}+\frac{\partial L'}{\partial y'},$$
$$\Gamma\frac{\partial^2 w'}{\partial t^2}=A'_{31}\frac{\partial^2 w'}{\partial x'^2}+A'_{32}\frac{\partial^2 w'}{\partial y'^2}+A'_{33}\frac{\partial^2 w'}{\partial z'^2}+\frac{\partial L'}{\partial z'},$$

1) W. Voigt, Wied. Ann. 19. p. 885. 1883.

d. h. eine analoge Form, wie die auf das optische Sy
axensystem bezogenen Differentialgleichungen für ei
liches doppeltbrechendes Medium. Je nachdem r
Fresnel'sche oder die Neumann'sche Annahme i
Schwingungsrichtung macht, sind die Relationen:

$$A_{12}' = A_{13}' = A_{11}'$$

oder $$A_{11}' = A_{12}' + A_{13}' - A_{23}' \text{ und } A_{23}' = A_{32}'$$

und die analogen einzuführen. In beiden Fällen fin
durch Transformation der Differentialgleichungen, dass
Bestimmungsstücke des Ovaloids nach der Deformatio
gendermaassen darstellen:

$$B_{11} = \frac{1}{\Gamma}\{A_{23} + A_{23}'\alpha_1'^2 + A_{31}'\beta_1'^2 + A_{12}'\gamma_1'^2\}$$

. . . .

$$B_{23} = \frac{1}{\Gamma}\{A_{23}'\alpha_2'\alpha_3' + A_{31}'\beta_2'\beta_3' + A_{12}'\gamma_2'\gamma_3'\}$$

. . . .

worin $A_{23} = \Gamma\,\omega_x^{0\,2} \ldots$ ist und $\alpha_1', \ldots \gamma_3'$ die Richtung
der Axen x', y', z' in Bezug auf das Axensystem
bezeichnen. Vergleicht man diese Ausdrücke mit de
unter (4), so erkennt man sofort, dass für die Richt
$\alpha_1', \ldots \gamma_3'$ Gleichungen gelten, welche sich von den Gl
dadurch unterscheiden, dass $B_{11} - \omega_x^{0\,2}$, $B_{22} - \omega_y^{0\,2}$, B
an Stelle von B_{11}, B_{22}, B_{33} stehen. Das durch die
chungen, also durch:

$$(21)\quad 0 = (B_{11} - \omega_x^{0\,2})\beta_1'\gamma_1' + (B_{22} - \omega_y^{0\,2})\beta_2'\gamma_2' + \ldots + B_{23}(\beta_2'\gamma_3' + \beta_3'\gamma$$

und die zwei analogen, bestimmte Axensystem x', y', z' k
leicht als das „Symmetrieaxensystem für die durch di
mation erregten Wechselwirkungen zwischen den pond
Molecülen und Aethertheilchen" bezeichnet werden.

Dasselbe fällt mit dem Hauptdilatationsaxensys
dann zusammen, wenn die Gleichungen (5) die speciell
haben:

$$B_{11} - \omega_x^{0\,2} = a_1 x_x + a_2 \Delta, \quad \ldots\ldots, \quad B_{23} = \frac{a_1}{2} y_z,$$

also nothwendiger Weise ebenfalls nur für unkrysta
Körper, bei denen es zugleich mit dem Axensystem
identisch ist. (Letztere Identität ist überhaupt vo
wenn $\omega_x^0 = \omega_y^0 = \omega_z^0$ ist, also auch für reguläre Krys

Damit das Axensystem x', y', z' mit dem Hauptdruckaxensystem zusammenfiele, — was indessen von vornherein unwahrscheinlich ist —, müssten die Constanten a_{hk} den Elasticitätsconstanten c_{hk} mit entsprechenden Indices proportional sein.

II. Experimenteller Theil.

1. Die Beobachtungsmethoden.

A. Compressionsapparat. Um für einige krystallinische Körper die Constanten a_{hk} zu bestimmen und die Theorie zu prüfen, wurden rechtwinklige Parallelepipeda (von 13 mm Länge und 2 bis 5 mm Breite und Dicke) aus den zu untersuchenden Substanzen vermittelst eines im Folgenden zu beschreibenden einfachen Apparates einem einseitigen Drucke unterworfen. Der Apparat bestand aus einem einarmigen Hebel aus Stahl von etwa 1 cm Breite und Dicke und 13 cm Länge, welcher um zwei in einem Messingklotze befestigte Spitzen drehbar war. Dieser Messingklotz diente in seinem horizontalen Theile als Unterlage der unter den Hebel gestellten Krystallprismen und war selbst auf einem Klotze von Eichenholz derart festgeschroben, dass das freie Ende des Hebels über den letzteren hinausragte und also durch angehängte Gewichte belastet werden konnte. Die Krystallprismen wurden unter einen der Drehaxe parallelen Einschnitt auf der Unterseite des Hebels gestellt, dessen Abstand von der Drehaxe sich zu dem Hebelarme, an welchem die Belastung wirkte, wie 29,5 : 120 verhielt. In den erwähnten Einschnitt wurde zunächst ein dachförmiges Stahlstück eingesetzt, unter dessen horizontale untere Fläche eine 1 bis 2 mm dicke Platte von Zinn oder bei geringen Belastungen von Blei gelegt und hierunter erst das Krystallprisma gestellt, dessen unmittelbare Unterlage ebenfalls von einer Zinn- oder Bleiplatte gebildet wurde. Durch diese Vorrichtung sollte eine möglichst gleichmässige Vertheilung des Druckes bewirkt werden; allein es liess sich doch nicht vermeiden, dass die Compression an den beiden Rändern der Krystallplatte oft erheblich verschieden war. Später wurde daher (beim Quarz) eine andere Art der Aufstellung angewendet, welche sich besser bewährte. Dieselbe bestand darin, dass auf die beiden Endflächen des Krystallprismas kleine

Stahlstücke von gleichem Querschnitte, wie das Prisı
gekittet wurden, von denen das eine in einer Schne:
andere in einer Spitze endigte; letztere wurde in «
schnitt des Hebels eingesetzt. Um die etwa vorhande
ebenheiten auszugleichen, waren zwischen die Endfläc
Krystallprismas und die Stahlstücke dicke Stanniolt
gelegt.

Da die Aufstellung der Krystallprismen aus frei
geschah, so war es schwierig, die Längsaxe genau vert
die eine Seitenfläche senkrecht zu den hindurchgehende
strahlen zu stellen. Die richtige Stellung jener Seit
wurde an dem reflectirten Bilde eines in der hori
Sehlinie angebrachten Diaphragmas erkannt. Die
Neigung der Längsrichtung der Krystallprismen ge
Verticale, welche nicht zu vermeiden war, namentlic
bisweilen während der Beobachtungen entstand, kann
keine erheblichen Fehler zur Folge gehabt haben, da
jenigen Fällen, wo dies zu befürchten war, besondere
regeln zur Aufhebung dieses Fehlers getroffen wurden.
dem bestand doch immer eine gewisse Unsicherheit
ob die Druckrichtung wirklich genau vertical war.

Beobachtet wurden: 1. mit Hülfe eines Babin
Compensators die relative Verzögerung, welche die
in der Beobachtungsrichtung, d. h. horizontal und s
zur Längsrichtung des Hebels, durch die Krystallprisı
durchgehenden Strahlen bei der Compression erfuhren
telst der Fresnel-Arago'schen, auf der Verschieb
Beugungsstreifen beruhenden Methode die absoluten
rungen jener Strahlen, 3. durch Einstellung des po
den und analysirenden Nicols die Lage der Schw
richtungen in den comprimirten Prismen, 4. in einige
(besonders bei der senkrecht zur optischen Axe gesc
Quarzplatte) die Aenderungen der Interferenzcurven
vergenten polarisirten Lichte.

B. Beobachtungen der relativen Verzöge
Als Polarisator diente ein an der Hinterseite des H
befestigtes, sehr grosses Nicol'sches Prisma, welches ı
Theilkreise, an dem 6′ abgelesen werden konnten,
horizontale, den einfallenden Lichtstrahlen parallele A

bar war; der Analysator wurde von einem kleineren, in einem an der Vorderseite des Klotzes befestigten Theilkreise drehbaren Nicol gebildet. Dieser Polarisator und Analysator wurden auch bei den Beobachtungen der Schwingungsrichtungen benutzt. Zwischen dem Polarisator und dem Hebel wurde in einem Abstande von etwa 15 cm vom Analysator auf dem Holzklotze der Compensator befestigt; letzterer war ein Babinet'scher Compensator der älteren Construction, d. h. er bestand nur aus zwei entgegengesetzt liegenden Quarzkeilen. Einer der schwarzen Streifen, welche bei gekreuzten oder parallelen Nicols im homogenen Lichte das Gesichtsfeld des in deutlicher Sehweite befindlichen Compensators durchzogen, wurde auf die Mitte eines schmalen verticalen Spaltes eingestellt, welcher von zwei vor der Oeffnung des Compensators verschiebbaren Blechen begrenzt wurde. Da die schwarzen Streifen nicht genau parallel den Spalträndern waren, so musste bei jeder Beobachtungsreihe eine bestimmte, durch einen horizontalen feinen Draht bezeichnete Stelle des Spaltes fixirt werden. Bei diesen Beobachtungen wurde, wo nichts über die Lichtsorte angegeben ist, stets Natriumlicht angewandt; dem Abstande zweier benachbarter schwarzer Streifen, also dem Gangunterschiede von einer Wellenlänge ($= 589{,}2 \,.\, 10^{-6}$ mm), entsprachen dann 23,77 Umdrehungen der die Quarzkeile gegeneinander verschiebenden Mikrometerschraube, deren Trommel in 100 Theile getheilt war. Die Einstellung des schwarzen Streifens war, wenn derselbe völlig scharf erschien, etwa bis auf zwei Trommeltheile genau; wenn aber eine doppeltbrechende Krystallplatte vor dem Compensator stand, durch welche die Schärfe des Streifens meistens sehr beeinträchtigt wurde, so war die Genauigkeit erheblich geringer. — Die Nicols wurden so gestellt, dass ihre Polarisationsebenen gegen die Verticalebene unter $\pm 45^0$ geneigt und zu einander entweder senkrecht oder parallel waren. Wenn die Schwingungsrichtungen im Compensator genau mit denjenigen in dem comprimirten Krystallprisma zusammenfallen, so ist die durch die Compression erzeugte relative Verzögerung Δ, in Theilen einer ganzen Wellenlänge ausgedrückt, d. i. die beobachtete Verschiebung des Compensatorstreifens dividirt durch den Streifenabstand, durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\Delta = D\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right) - D^0\left(\frac{1}{\lambda_1{}^0} - \frac{1}{\lambda_2{}^0}\right),$$

oder, wenn $\omega_1 + \omega_1{}^0 = 2\omega_1{}^0$, $\omega_2 + \omega_2{}^0 = 2\omega_2{}^0$ gesetzt, also $\omega_1 - \omega_1{}^0$ gegen $\omega_1{}^0$, $\omega_2 - \omega_2{}^0$ gegen $\omega_2{}^0$ vernachlässigt wird:

$$(22)\quad \Delta = \frac{D^0 p}{2\lambda}\left\{\frac{\omega_1{}^{02} - \omega_1{}^2}{p v^2} n_1{}^{03} - \frac{\omega_2{}^{02} - \omega_2{}^2}{p v^2} n_2{}^{03}\right\} + \frac{D - D^0}{\lambda}(n_1{}^0 - n_2{}^0).$$

Darin bezeichnet p den ausgeübten Druck, bezogen auf 1 qmm, v, λ die Lichtgeschwindigkeit und Wellenlänge in Luft, $\omega_1{}^0$, $\lambda_1{}^0$ und $\omega_2{}^0$, $\lambda_2{}^0$ die Geschwindigkeiten und Wellenlängen der beiden in der Beobachtungsrichtung durch das Krystallprisma hindurchgehenden Wellen vor der Compression, ω_1, λ_1 und ω_2, λ_2 dieselben Grössen nach der Compression, $n_1{}^0$ und $n_2{}^0$ die ursprünglichen Brechungscoëfficienten jener beiden Wellen, D^0 und D die Dicke des Krystallprismas in der Beobachtungsrichtung vor resp. nach der Compression. — Wenn aber die Schwingungsrichtungen im Krystallprisma von denjenigen im Compensator um einen kleinen Winkel ε abweichen, so ist obiger Ausdruck Δ nicht direct gleich der am Compensator beobachteten Verzögerung Δ', sondern es ist, wie die Rechnung ergibt, näherungsweise:

$$\Delta = \Delta' + \frac{2\varepsilon \sin \Delta'}{\sin 2\varphi},$$

wobei φ den Winkel zwischen der Schwingungsrichtung im Polarisator und der horizontalen Schwingungsrichtung im Compensator bedeutet. Den durch diese Abweichung der Schwingungsrichtungen entstehenden Fehler kann man nun dadurch eliminiren, dass man jede Beobachtung wiederholt, nachdem man den Polarisator und Analysator um 90° gedreht hat, und aus den beiden beobachteten Werthen von Δ' das Mittel nimmt; denn hierbei fällt das Glied $2\varepsilon \sin \Delta' / \sin 2\varphi$, welches in beiden Fällen nahezu gleichen absoluten Werth und entgegengesetztes Vorzeichen hat, fort, und man erhält also sehr annähernd den wahren Werth von Δ. — Ueber die Beobachtungen selbst ist noch Folgendes zu bemerken. Es wurde bei jedem Krystallprisma an drei Stellen (in der Mitte und in der Nähe des linken und rechten Randes) beobachtet, um die Ungleichförmigkeit der Compression möglichst zu eliminiren;[1]) ferner

1) Das arithmetische Mittel aus den an jenen drei Stellen beobachteten Verzögerungen ist natürlich nur dann der wahre, dem in Rechnung

wurden an jeder Stelle die Messungen bei zwei um 90° verschiedenen Stellungen der Nicols und bei zwei verschiedenen Belastungen ausgeführt, und zwar wurden vor der Compression, bei jenen zwei Belastungen und nach Entlastung je acht Einstellungen des schwarzen Streifens gemacht. Endlich wurde jede solche Beobachtungsreihe, die nahe an 200 Einstellungen erforderte, noch einmal oder mehrmals nach neuer Aufstellung des Krystallprismas wiederholt.

C. Messung der absoluten Verzögerungen. Hierbei wurde die schon mehrfach, z. B. von Neumann, benutzte, auf der Verschiebung von Beugungsstreifen beruhende Methode angewandt. Das einfallende Licht ging zunächst durch ein Spaltrohr und dann durch zwei nahezu gleich dicke Krystallplatten, welche so nebeneinander standen, dass sowohl ihre Vorder- und Hinterflächen als die Schwingungsrichtungen der hindurchgehenden Lichtwellen parallel waren; um in dieser Stellung erhalten zu werden, waren dieselben zwischen zwei durch Gummiringe zusammengehaltene Glasstreifen gelegt. Diejenige von diesen Krystallplatten, welche comprimirt werden sollte, war in der früher beschriebenen Weise aufgestellt, während die andere, welche zur Compensation des Gangunterschiedes diente, oben und unten frei war. Die beiden aus den Krystallplatten austretenden parallelen Lichtbündel fielen auf die beiden verticalen, circa 1 mm breiten Beugungsspalten; letztere waren in einem gegenseitigen Abstande von $8^1/_4$ mm in einem Stanniolschirm angebracht, welcher auf einem auf dem Holzklotz stehenden Tischchen aufgestellt war. Da bei dem beträchtlichen gegenseitigen Abstande der Spalten, welcher wegen der Aufstellung der Krystallprismen neben einander nothwendig war, die Beugungsstreifen zu gedrängt und fein geworden wären, so wurde hinter dem Beugungsschirme eine Doppelglasplatte aufgestellt, durch welche die aus den Spalten austretenden Lichtbündel einander genähert wurden. Diese Doppelplatte war von Reinfelder und Hertel in München aus einer vollkommen planparallel geschliffenen Glasplatte von

---

gebrachten Drucke p entsprechende, Werth, wenn der auf die Endflächen des Prismas ausgeübte Druck eine lineare Function der Coordinaten ist; meistens war letzteres annähernd der Fall.

10 mm Dicke hergestellt und bestand aus zwei unter rechtem Winkel zusammenstossenden Theilen, deren Berührungsfläche vertical und parallel den zwei einfallenden Strahlenbündeln gestellt wurde, und zwar so, dass letztere die zwei Theile der Doppelplatte in gleichen Entfernungen von der Berührungsfläche trafen. Das Tischchen, welches die Doppelplatte und den Beugungsschirm trug, war mittelst einer feinen Schraube drehbar; man konnte daher durch die bei der Drehung wie ein Jamin'scher Compensator wirkende Doppelplatte den geringen Gangunterschied, welchen die beiden Strahlenbündel nach dem Durchgang durch die Krystallplatten auch vor der Compression der einen meistens besassen, wieder aufheben, was für die Beobachtung mit weissem Lichte durchaus nothwendig war. Nach dem Durchgang durch die Doppelglasplatte hatten die homologen Strahlen der beiden Bündel einen gegenseitigen Abstand von ca 1,4 mm und traten so in das Beobachtungsfernrohr ein; der Winkelabstand zweier benachbarter dunkler Streifen des Diffractionsbildes musste daher für Natriumlicht 4'/3 betragen. Das Fernrohr war mittelst einer Mikrometerschraube um eine verticale Axe drehbar; einem Umgange der in 100 Theile getheilten Trommel entsprach eine Drehung von circa 10'. — Um eine genügende Intensität zu erhalten, waren die Beugungsspalten über 1 mm breit gemacht, weshalb das helle Mittelbild des primären Beugungsspectrums nur zwei secundäre dunkle Streifen enthielt. Aus demselben Grunde musste mit weissem Lichte beobachtet werden, und zwar wurde eine Argandlampe benutzt. Es wurde immer einer der beiden mittelsten nahezu ganz schwarzen Streifen auf das Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohres eingestellt, und zur Ermittelung der einer Wellenlänge entsprechenden Drehung der Winkelabstand jener beiden Streifen gemessen. In Betreff der in Rechnung zu bringenden Wellenlänge herrschte daher eine gewisse Unsicherheit; es zeigte sich jedoch durch Vergleichung der absoluten Verzögerungen zweier Wellen mit deren vermittelst des Compensators gemessenen relativen Verzögerung, dass man bei der Berechnung mit genügender Genauigkeit die Wellenlänge des Natriumlichtes benutzen konnte. Der Streifenabstand war, wahrscheinlich wegen verschiedener Stellung der Doppelglasplatte, nicht constant und musste da-

her nach jeder Beobachtungsreihe neu bestimmt werden; die Messung desselben war übrigens erheblich unsicherer, als diejenige der Verschiebung der Streifen beim Comprimiren der Krystallplatten. — Da eine ganz geringe Drehung der Doppelglasplatte schon einen sehr bedeutenden Gangunterschied der beiden Strahlenbündel hervorrief, so mussten während der Beobachtungen alle Erschütterungen sorgfältig vermieden werden. Es wurde daher auch nach jeder Beobachtungsreihe durch besondere Versuche diejenige Verschiebung der Beugungsstreifen ermittelt, welche etwa infolge der mit dem Belasten und Entlasten des Hebels verbundenen Veränderung der Wirkung des Gewichtes auf den Holzklotz und auf die Stellung der Doppelplatte eintreten konnte; diese Verschiebung erwies sich jedoch immer als sehr gering. — Eine Hauptschwierigkeit bei den Messungen der absoluten Verzögerungen bestand darin, dass die gegenüberliegenden Flächen der zu untersuchenden Krystallparallelepipeda niemals vollkommen parallel waren, und dass ihre gegenseitige Neigung, die meistens einige Minuten betrug, bei keinem Paare der vorhandenen Prismen genau gleich gross war. Hierdurch wurde die Deutlichkeit der Beugungsstreifen sehr beeinträchtigt, und mit mehreren Prismen konnten überhaupt keine solchen erhalten werden.

Entsprechend den beiden sich in den Krystallprismen fortpflanzenden Wellen erhält man bei doppeltbrechenden Krystallen von vornherein, bei einfachbrechenden nach der Compression zwei senkrecht gegeneinander polarisirte Beugungsspectren. Um dieselben zu trennen oder, wenn sie nicht übereinander fielen, möglichst deutlich zu machen, wurde vor das Ocular des Fernrohres ein als Analysator dienendes Nicol'sches Prisma gestellt. Damit die Verzögerung an verschiedenen Stellen des comprimirten Prismas gemessen werden konnte, ohne dass das Tischchen mit dem Beugungsschirme seitlich verschoben werden musste, wurde zwischen den Krystallprismen und dem Beugungsschirme eine dicke gut planparallel geschliffene Glasplatte aufgestellt, durch deren Drehung um eine verticale Axe die beiden durch die Krystallprismen hindurchgegangenen Strahlenbündel beliebig seitlich verschoben werden konnten. Bei jedem Prisma (und womöglich auf jedem Flächenpaare desselben) wurde an drei Stellen (linker Rand, Mitte, rechter Rand) beobachtet,

und zwar wurde der Hebel je fünf- bis sechsmal abwechselnd belastet und entlastet, wobei wieder jedesmal fünf Einstellungen gemacht wurden. Nachdem für eine Stelle des Prismas und für eine Stellung des Analysators diese Beobachtungsreihe vollendet war, wurde immer der Streifenabstand gemessen. Es wurde hier nur eine Belastung angewandt, da diese Beobachtungen sehr zeitraubend waren, und da auch die Proportionalität der Verzögerungen mit dem Drucke durch die Compensatorbeobachtungen hinreichend erwiesen zu sein schien.

Die Verschiebung der Beugungsstreifen bei der Compression der Krystallprismen geschah in allen Fällen in demjenigen Sinne, welcher (wie an der Richtung der durch eine Drehung der Doppelglasplatte verursachten Verschiebung erkannt wurde) einer Verzögerung entsprach. — Bezeichnet man die durch den Streifenabstand dividirte Verschiebung, welche durch den Druck p verursacht wird, mit δ, so ist

$$\delta = \frac{D^0 p n^{03}}{2\lambda} \cdot \frac{\omega^{02} - \omega^2}{p v^2} + \frac{D - D^0}{\lambda}(n^0 - 1), \tag{23}$$

wobei die Bezeichnungen die früher erläuterten sind und auch dieselbe Vernachlässigung gemacht ist.

In denjenigen Fällen, wo ausser den absoluten Verzögerungen δ_1, δ_2 der beiden Wellen auch durch Beobachtungen mit dem Compensator die relative Verzögerung $\varDelta = \delta_1 - \delta_2$ bestimmt war, wurden $(\omega_1^{02} - \omega_1^2)/pv^2$ und $(\omega_2^{02} - \omega_2^2)/pv^2$ aus dem auf letztere Weise gefundenen Werthe von $\delta_1 - \delta_2$ und dem Verhältniss $\delta_1 : \delta_2$ berechnet, weil dadurch die oben erwähnte zweifelhafte Verfügung über λ vermieden wird. Man erhält dann zur Berechnung von $C' = (\omega_1^{02} - \omega_1^2)/pv^2$ und $C'' = (\omega_2^{02} - \omega_2^2)/pv^2$ die Gleichungen:

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} C' n_1^{03} - C'' n_2^{03} &= \frac{2}{D^0 p}\{\lambda \varDelta - (D - D^0)(n_1{}^0 - n_2{}^0)\}, \\ C' n_1^{03} \delta_2 - C'' n_2^{03} \delta_1 &= \frac{2(D - D^0)}{D^0 p}\{\delta_1 (n_2{}^0 - 1) - \delta_2 (n_1{}^0 - 1)\}. \end{aligned} \right.$$

Statt $D^0 p$ kann auch P/B gesetzt werden, wo B die mittlere Breite des Krystallprismas und P der gesammte auf letzteres wirkende Druck ist; bezeichnet Q das angehängte Gewicht, so ist $P = 120/29{,}5 \,.\, Q$.

D. Bestimmung der Schwingungsrichtungen. Bei einigen Platten musste nach der Theorie infolge der Compres-

sion eine Drehung der Schwingungsrichtungen eintreten. Um diese zu beobachten, wurde vor und nach der Belastung der wie bei den Compensatorbeobachtungen angebrachte Polarisator so eingestellt, dass bei jeder Stellung des Analysators die Krystallplatte möglichst gleich hell erschien, wie das Gesichtsfeld neben derselben. Diese Einstellung liess sich bis auf etwa 3' genau ausführen; sie wurde bei jeder Platte unter verschiedenen Umständen, z. B. bei verschiedenen Aufstellungen der Platte, wiederholt. Es wurde dabei theils Natriumlicht, theils das weisse Licht einer Argandlampe benutzt. — Bei den Flussspathprismen wurden die Schwingungsrichtungen nach der Compression durch Einstellung des Polarisators auf grösste Dunkelheit bestimmt.

E. Beobachtung der Interferenzcurven im convergenten Lichte. Diese Beobachtungsmethode wurde hauptsächlich bei senkrecht zur optischen Axe geschnittenen Quarzplatten angewandt und diente nur zur Controlle der Compensatormessungen. Ausgeführt wurden diese Beobachtungen mit einem Nörremberg'schen Apparate, in welchem ein Ocularmikrometer zur Messung der Durchmesser der Interferenzcurven angebracht war, die Krystallplatte stand in der gewöhnlichen Weise unter dem Hebel, und es wurden die Durchmesser der zwischen gekreuzten Nicols sichtbaren schwarzen Interferenzcurven vor und nach der Compression gemessen. Dabei ist der am Ocularmikrometer abgelesene Durchmesser d proportional dem sinus des wahren, in Winkelmaass ausgedrückten Halbmessers ϑ, also $d = \varrho \sin \vartheta$, wo ϱ eine Constante ist, welche sich aus der Dicke und den Brechungscoëfficienten der Platte und aus den vor der Compression gemessenen Durchmessern berechnen lässt.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

IX. *Leitungsfähigkeit gelatinehaltiger Zinkvitriollösungen; von Ch. Lüdeking.*[1]

Im Jahre 1883 hat Hr. Eilh. Wiedemann[2]) nach Versuchen mit Lösungen von Zinksulfat in Wasser und Glycerin

1) Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den Berichten der St. Louis Academy.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 537. 1883.

nachgewiesen, dass keine Proportionalität zwischen Reibungs- und Leitungswiderstand besteht. Bei einer Lösung von Zinkvitriol in Wasser und Glycerin verhielten sich die Reibungswiderstände wie 1:68,7, die Leitungswiderstände wie 1:12,1. Im Anschluss an diese Versuche habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Eilh. Wiedemann auch das Verhalten von Zinkvitriol, der in mehr oder weniger concentrirter Gelatine enthalten war, bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Durch Aenderung meines Wohnortes ist die Publication der Resultate verzögert worden. Indess wird eine Mittheilung derselben auch nach den inzwischen erfolgten Arbeiten von Hrn. Arrhenius[1]) und Hrn. B. v. Tietzen-Hennig[2]) nicht ganz überflüssig erscheinen. Meine Beobachtungen erstrecken sich auf Lösungen von weit höherem Gehalt an Gelatine. Die benutzten Lösungen enthielten 25 und 50 Proc. Gelatine und 2, 5,4 und 10 Proc. Zinksulfat. Die Gemische von bestimmtem Gehalt an Zinkvitriol, Wasser und Gelatine wurden in folgender Weise hergestellt.

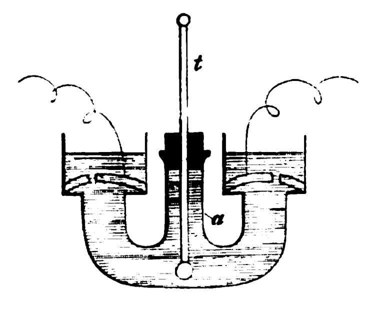
In einem Becherglase wurde zunächst die Gelatine abgewogen und die zur Herstellung einer bestimmten Lösung nöthige Wassermenge beigefügt. Dann wurde die Lösung in einem Salzbade gekocht und die erforderliche Menge Salz zugefügt. Die durch Verdampfen verlorene Wassermenge wurde wieder ersetzt. Um z. B. eine 50procentige Gelatinelösung mit 10 Proc. $ZnSO_4 + 7H_2O$ zu bekommen, mischte man 200 g Gelatine mit 160 g Wasser, denen man nach der Lösung 40 g $ZnSO_4 + 7H_2O$ zusetzte. Nach der vollkommenen Lösung wurde dann das Ganze nahe auf 400 g gebracht.

Die Leitungsfähigkeit jeder der sechs Lösungen wurde mit der einer wässerigen von gleicher Concentration verglichen, die auf constanter Temperatur erhalten wurde. Die Messungen wurden hier zwischen ca. 5° und 90° angestellt.

Zum Messen diente ein Kohlrausch'sches Universalrheometer und ein Wiedemann'sches Galvanometer. Der Strom wurde nur kurz geschlossen und oft in entgegengesetzter Richtung durch die Lösungen geschickt. Die Lösungen waren

1) Arrhenius, Öfersigt af kgl. Vetensk. Akad. Förhandl. 1885. p. 121.
2) B. v. Tietzen-Hennig, Wied. Ann. 35. p. 467. 1888.

in Gefässen von beistehender Form enthalten. Sie ist eine kleine Modification der Kohlrausch'schen, gestattet aber, die Temperatur der untersuchten Substanz mittelst des durch die Röhre *a* eingeführten Thermometers *t* direct zu bestimmen. Es ist dies bei so wenig beweglichen Substanzen in hohem Grade wünschenswerth, da sich bei ihnen die Temperatur nicht durch Strömungen ausgleichen kann. An dem oberen Theile des Thermometers wurde gleichzeitig der Apparat mittelst einer Klammer in der Flüssigkeit festgehalten.



Die folgenden Tabellen enthalten die erhaltenen Resultate. Die Zahlen geben das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten der untersuchten Lösung zu einer ebenso concentrirten in reinem Wasser bei 20° C. an. Da keine Wechselströme zur Anwendung kamen, so dienten als Electroden amalgamirte Zinkplatten.

Aus diesen Werthen wurden dann durch graphische Interpolation die folgenden für die Leitungsfähigkeiten *k* bei 5, 10, 15, 20, 30° etc. abgeleitet.

Die Tabelle enthält dieselben:

t	2 % $ZnSO_4 + 7 H_2O$			5,4 % $ZnSO_4 + 7 H_2O$				10 % $ZnSO_4 + 7 H_2O$		
	+ Wasser	+25 % Gelat.	+50 % Gelat.	+ Wasser	+10 % Gelat.	+25 % Gelat.	+50 % Gelat.	+ Wasser	+25 % Gelat.	+50 % Gelat.
5	0,741	0,469	—	0,757	0,562	0,305	0,143	0,617	0,303	—
10	0,869	0,555	—	0,877	0,645	0,368	0,181	0,729	0,378	—
15	0,990	0,653	—	0,990	0,769	0,424	0,207	0,847	0,441	0,129
20	1,111	0,735	0,167	1,111	0,877	0,490	0,239	0,943	0,495	0,151
30	1,351	0,892	0,227	1,316	1,075	0,609	0,322	1,149	0,613	0,188
40	1,666	1,099	0,301	1,562	1,266	0,751	0,405	1,370	0,741	0,227
50	1,923	1,351	0,388	1,818	1,515	0,892	0,493	1,562	0,877	0,287
60	2,174	1,587	0,490	2,000	1,666	1,020	0,575	1,724	1,000	0,338
70	2,381	1,786	0,585	2,174	1,786	1,111	0,654	1,887	1,087	0,400
80	2,500	1,961	0,683	2,272	1,923	1,190	0,735	2,000	1,205	0,446
90	2,572	2,127	0,725	2,381	2,000	1,250	0,787	2,000	1,282	0,476

Für die Aenderungscoëfficienten $\alpha_1 = (K_{90} - K_{20})/K_{20}$ ergeben sich hieraus noch folgende Werthe:

	2 % $ZnSO_4$ + $7H_2O$			5,4 % $ZnSO_4$ + $7H_2O$				10 % $ZnSO_4$ + $7H_2O$		
	+ Wasser	+25 % Gelat.	+50 % Gelat.	+ Wasser	+10 % Gelat.	+25 % Gelat.	+50 % Gelat.	+ Wasser	+25 % Gelat.	+50 % Gelat.
α_1	1,315	1,894	3,341	1,143	1,280	1,551	2,293	1,121	1,589	2,152

Eine Vergleichung der von mir gefundenen Aenderung der Leitungsfähigkeit meiner concentrirtesten Lösung mit der von Beetz[1]) bei seiner verdünntesten Lösung beobachteten, die einander am nächsten stehen, zeigt eine sehr gute Uebereinstimmung bis zu etwa 60°. Bei höheren Temperaturen werden die Abweichungen grösser, wie dies auch nach den Bemerkungen von Beetz sein muss.

Aus den Aenderungscoëfficienten ergibt sich Folgendes:

Die Zahlen, welche die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Temperatur darstellen, sowie auch die graphische Darstellung derselben zeigt, dass an der Stelle, wo die Gelatine aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, selbst bei Lösungen mit sehr grossem Gelatinegehalt keine sprungweise Aenderung eintritt.

Die Aenderung der Leitungsfähigkeit mit der Temperatur ist um so grösser, je mehr Gelatine die Lösung enthält. Der Einfluss des Zusatzes an Gelatine verändert sich aber bei steigendem Gehalt an Zinkvitriol.

Das zweite Resultat steht mit dem von Arrhenius erhaltenen im Widerspruch, dass die Aenderungscoëfficienten unabhängig von dem Gelatinegehalt sind. Der Grund für die abweichenden Resultate liegt darin, dass Arrhenius nur Lösungen mit sehr geringem Gelatinegehalt untersucht hat.

Ich habe auch die Diffusionsgeschwindigkeit der untersuchten Zinkvitriollösungen in Gelatine bestimmt. Dabei haben sich ähnliche Resultate, wie bei den Versuchen von B. v. Tietzen-Hennig ergeben. Indess habe ich zunächst keine weiteren Schlüsse an dieselben anzuknüpfen gewagt, wie derselbe. Wir haben hier ein weit complicirteres Phänomen, als es auf den ersten Anblick scheint. Es diffundirt nämlich nicht allein Zink-

1) Beetz, Wied. Galv. 1. p. 328; Pogg. Ann. 117. p. 1. 1862; Wied. Ann. 7. p. 66. 1879.

vitriol in das in der Gelatine enthaltene Wasser, sondern auch Wasser aus der Zinkvitriollösung. Wie complicirt die Erscheinungen sind, lässt sich daraus entnehmen, dass, wenn man über eine concentrirte Gelatinelösung eine concentrirte Zinkvitriollösung schichtet, sich in der obersten Schicht der Gelatine Krystalle des Salzes abscheiden.

Ehe man daher die Versuche über Diffusion mit denen über electrische Leitungsfähigkeit numerisch in Verbindung bringen kann, müssen wohl diese Erscheinungen genauer verfolgt werden, womit ich eben beschäftigt bin.

X. *Zur Erfindung der Pendeluhr; von W. Láska.*

In diesen Annalen[1]) wird angeführt, dass das Verdienst der Entdeckung des Satzes:

„Innerhalb kleiner Ausschlagswinkel ist das Pendel isochron“, Galilei gebührt, und als Jahr der Entdeckung wird 1641 angegeben. Dagegen erlaube ich mir, auf Folgendes aufmerksam zu machen. Der Prager Professor Macrus Marci (nicht „medecin hongrois“, wie ihn Montucla Hist. des Math. Tom. II. p. 406 nennt) beweist diesen Satz in seiner „De proportione motus“ Pragae 1639 Propositio XXIV „Perpendiculum ex quodlibet puncto eiusdem circuli aequali tempore recurrit in suam stationem“ und wendet ihn zur Zeitmessung an in Parergon. Problema „Horologium construere, quod suo motu tempus numeret divisum in partes minores, quam tertias unius secundi“.

Prag, März 1889.

1) Gerland, Wied. Ann. 4. p. 585. 1878.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1889. ANNALEN № 6.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXVII.

I. *Zur Mechanik des Leuchtens;*
von E. Wiedemann.

(Hierzu Taf. III Fig. 1—6.)

So zahlreiche Messungen über die Lage der Spectrallinien auch vorliegen und so vielfach man die Vertheilung der Helligkeit und Energie im Spectrum gemessen und durch Formeln darzustellen sich bemüht hat, so liegen doch nur wenige Versuche vor, einen Einblick in die Mechanik des Leuchtens selbst zu gewinnen. Man hat sich im wesentlichen darauf be-

schränkt, die Intensität der Strahlung zu untersuchen, ohne doch auf die sie bedingende Energie der schwingenden, Licht aussendenden Theilchen selbst zurückzugehen.

Im Folgenden soll versucht werden, die für die Mechanik des Leuchtens maassgebenden Factoren fest zu stellen, die einzelnen Schlussfolgerungen an Beobachtungen zu prüfen, sowie die auftretenden Grössen numerisch zu bestimmen.

Die vorliegende Abhandlung schliesst sich an frühere von mir selbst an.[1])

Allgemeines. Leuchterregung.

1) Nach den neueren Anschauungen über die Körperconstitution nehmen wir translatorische Bewegungen der Molecüle mit ihrem Schwerpunkt an, ferner rotatorische und oscillatorische gegen den festgedachten Schwerpunkt, und zwar sowohl der materiellen Theile des Molecüles, als auch der dieselben umgebenden Aetherhüllen. — Bei den Gasen bedingen die translatorischen Bewegungen des Schwerpunktes jedenfalls nur ganz schwache Lichtemissionen. Hr. G. G. Stokes[2]) hat aus denselben das schwache continuirliche Spectrum erklären wollen, welches neben dem Linienspectrum des Natriums auftritt. Dass die rotatorischen Bewegungen nicht zur Entstehung der Linien- und Bandenspectren Veranlassung geben können, habe ich selbst[3]) nachzuweisen gesucht. Als Ursache für die Lichterzeugung bleiben also bei den Gasen nur die, innerhalb des Molecüls stattfindenden, intramolecularen Bewegungen, sei es in ihren materiellen Theilen, sei es in den dieselben umgebenden Aetherhüllen, übrig.

---

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **5**. p. 506. 1878; **6**. p. 298. 1879; **9**. p. 157. 1880; **10**. p. 202. 1880; **18**. p. 508. 1883; **20**. p. 756. 1883; **34**. p. p. 446 u. 464. 1888. Sitzungsber. d. Societas physico-medica Erlangen vom 1. Aug. 1887. Bull. Soc. de phys. génévoise 6. Oct. 1887. Auf manche weitgehende Entlehnungen aus den obigen Arbeiten ohne Nennung der Quelle werde ich bei einer späteren Gelegenheit ausführlich zurückkommen. Die Resultate dieser Arbeit selbst wurden der Societas physico-medica in Erlangen am 10. Dec. 1888 mitgetheilt.

2) G. G. Stokes in einer Arbeit von A. Schuster, Phil. Trans. Lond. 1879. p. 37.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. **5**. p. 507. 1878.

Wir werden später zu zeigen versuchen, dass es nur Schwingungen der materiellen Theile sein können, welche die Lichtemission hervorrufen. — Bei den festen Körpern und Flüssigkeiten können eventuell sowohl die Schwingungen der ganzen Molecüle um ihre Gleichgewichtslagen, als auch die intramolecularen der ein Molecül bildenden Atome die Lichtemission erzeugen. Erstere würden das beim Erhitzen aller fester Körper gleiche continuirliche Spectrum, letztere dagegen die Unterschiede in der Lichtemission verschiedener Körper bedingen.

2) Die zunächst folgenden theoretischen Betrachtungen beruhen auf dem von mir eingeführten Begriffe der Luminescenz und der damit zusammenhängenden Trennung vollkommen verschiedener Erscheinungen, die bisher meistens als gleichartig aufgefasst wurden.

Als Licht bezeichne ich den ganzen Strahlencomplex zwischen dem äusserten Infraroth und dem äussersten Ultraviolett. Die das Leuchten hervorrufenden Bewegungen der Molecüle wollen wir der Kürze wegen Leuchtbewegungen zum Unterschied von den ausgesandten Lichtschwingungen nennen. Wir werden stets als Intensität der Lichtschwingungen diejenige Energie, gemessen in Grammcalorien pro Secunde, bezeichnen, welche die von den Körpermolecülen ausgehenden Lichtschwingungen mit sich führen, als Leuchtenergieinhalt aber die Energie derjenigen Bewegungen der Molecüle oder ihrer Atome, die das ausgestrahlte Licht hervorrufen. Erstere Energie ist durch die Abnahme der letzteren mit der Zeit bedingt. Eine Hauptaufgabe dieser Arbeit wird sein, zu zeigen, wie sich der Leuchtenergieinhalt aus der Intensität ableiten lässt.

Von Helligkeit werden wir sprechen, wenn die Intensität mittelst photometrischer Methoden, also auf physiologischem Wege, gemessen wird.

3) Wir legen unseren Entwicklungen zunächst die Anschauungen der kinetischen Gastheorie zu Grunde. Nach denselben besteht bei constanter Temperatur ein ganz bestimmtes Verhältniss zwischen den kinetischen Energien der der Temperatur entsprechenden translatorischen Bewegung und denen der intramolecularen Bewegungen, sowohl im Ganzen

als auch für jede Art derselben, also auch zwischen denjenigen der translatorischen Bewegung und der Leuchtbewegung; sonst würde kein stationärer Zustand möglich sein. Dieses Verhältniss können wir als das normale betrachten. Wird durch irgend eine Ursache das normale Verhältniss im einen oder anderen Sinne gestört, so wird dasselbe mit der Zeit wieder in das normale übergehen. Erhöhen wir also z. B. die Leuchtbewegung im Molecül gegenüber der translatorischen, so wird sich erstere in letztere umwandeln; erniedrigt sich durch Strahlung die Leuchtbewegung, so wird der Verlust zum Theil bei den Zusammenstössen der Molecüle aus dem Energievorrath der translatorischen Bewegungen wieder ersetzt.

Luminescenz und Luminescenztemperatur.

4) In besonderen Fällen besteht aber nicht das normale Verhältniss zwischen der der Temperatur entsprechenden translatorischen Bewegung und der Leuchtbewegung.

In einer früheren Arbeit habe ich mir erlaubt, für alle diejenigen Lichterscheinungen, die intensiver sind, als der betreffenden Temperatur entspricht, den gemeinsamen Ausdruck Luminescenz einzuführen. Bei allen Vorgängen, bei denen Luminescenz auftritt, ist die Energie der Leuchtbewegungen eine höhere, als den oben charakterisirten, von der Temperatur allein bestimmten Verhältnissen entspricht. Dabei habe ich, je nach der Art der Erregung von einer Photo-, einer Electro-, einer Chemi-, einer Triboluminescenz gesprochen. Als Photoluminescenz speciell, unter welcher Fluorescenz und eine Anzahl Fälle der Phosphorescenz zusammengefasst sind, definire ich die Erscheinungen, bei denen das auffallende Licht Schwingungen innerhalb des Molecüls eines Körpers erregt, welche direct eine Aussendung von Licht hervorrufen. Nicht begreife ich darunter diejenigen Fälle, bei denen das einfallende Licht primär chemische Processe hervorruft, die dann secundär eine Lichtentwicklung bedingen. Letzteres tritt z. B. bei einer grösseren Anzahl phosphorescirender Körper, z. B. Schwefelcalcium ein (s. w. u.). Diese Erscheinungen fallen also nur scheinbar in das Gebiet der Photoluminescenz, in der That aber in das Gebiet der Chemiluminescenz.

Als **Luminescenztemperatur** war diejenige Temperatur definirt, bei der ein Körper, für sich unzersetzt erhitzt, für eine in jedem Falle anzugebende Wellenlänge gerade Licht von derselben Helligkeit liefern würde, wie er es infolge der Luminescenzprocesse thut.

Das Auftreten von Licht bei den Luminescenserscheinungen lässt sich zunächst bei Gasen nicht daraus erklären, dass infolge der verschiedenen Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle, wie sie aus der kinetischen Gastheorie folgen, einzelne Molecüle eine sehr hohe Temperatur besitzen und daher leuchten. Denn bei der durch die grosse Geschwindigkeit der translatorischen Bewegung definirten Glühtemperatur würden die meisten Substanzen zersetzt sein, so vor allem alle im Dampfzustande fluorescirenden und phosphorescirenden organischen Substanzen. Dasselbe gilt für feste Körper und für Flüssigkeiten, nur sind hier die Grenzen, innerhalb deren die Geschwindigkeiten der Molecüle eingeschlossen sind, weit engere als bei den Gasen.

Luminescenztemperatur und zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

5) Auf die Luminescenztemperatur haben wir bei einer Reihe von Erscheinungen Rücksicht zu nehmen.

Bei allen mathematischen Entwicklungen, die sich an den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie anschliessen, treten Ausdrücke dQ/T auf, welche Wärmemengen Q enthalten, die dem Körper zugeführt oder entzogen werden, dividirt durch die absoluten Temperaturen T, bei denen dies geschieht. Tritt bei der Energiezufuhr Luminescenz ein, so ist die Temperatur, die gewissen später zu definirenden intramolecularen Bewegungen (39) entspricht, welche die Luminescenz bedingen, d. h. die Luminescenztemperatur, weit höher, als die am Thermometer gemessene Temperatur des luminescirenden Körpers.[1]) Wir müssen also die auftretenden Energieänderun-

1) Die den Ableitungen des zweiten Hauptsatzes zu Grunde liegende Annahme, dass Wärme nicht ohne Arbeit von einem Körper niederer Temperatur zu einem solchen höherer übergehen kann, muss demgemäss entsprechend den obigen Ausführungen über Luminescenztemperatur anders gefasst werden, indem bei Auftreten von Luminescenzerschei-



gen in zwei Theile zerlegen; eine erste, die der mittleren herrschenden Temperatur entspricht, wie sie durch die translatorische Molecularbewegung definirt ist, und eine zweite, die bestimmt ist durch die intramoleculare Bewegung. Somit ist auch der Ausdruck $\int dQ/T$ zunächst in Theile zu zerlegen, welche diesen beiden Vorgängen entsprechen. Ist das Luminescenzlicht nicht homogen, sondern setzt es sich aus einzelnen hellen Linien zusammen, oder liefert es ein continuirliches Spectrum, so muss für jeden ausgesandten Lichtstrahl von bestimmter Wellenlänge die Luminescenztemperatur und die ihr entsprechende Energiemenge ermittelt werden. Jedes Glied in dem $\int dQ/T$ nimmt dann die Form an $\Sigma dQ_a / T_a$, wo T_a die durch die translatorischen resp. die inneren Bewegungen definirten Temperaturen und dQ_a die entsprechenden Wärmemengen darstelllt. Noch sei bemerkt, dass in dem Integral alle die Glieder, deren Luminescenztemperatur eine sehr hohe ist, sehr klein werden, während sie nach der gewöhnlichen Art der Behandlung einen beträchtlichen Werth haben.

6) Dass solche Luminescenzerscheinungen wirklich auftreten, ist in vielen Fällen direct nachzuweisen, so in Gasen, die durch electrische Entladungen ohne entsprechende Temperaturerhöhung zum Leuchten gebracht worden sind; ferner bei der Chemiluminescenz, und zwar hier bei Vorgängen, wo man sie zunächst gar nicht erwartet. Aus den Versuchen von Hrn. W. v. Siemens[1]) geht hervor, dass hoch, weit über 1000° erhitzte Gase noch kein Licht aussenden; nichtsdestoweniger leuchtet eine Alkoholflamme. Sie liefert vor allem ultraviolette Strahlen; bei der Umsetzung der Bestandtheile des Alkohols mit dem Sauerstoff treten daher innere Bewegungen auf, für welche die entsprechende Luminescenztemperatur weit über der Temperatur der Flamme gelegen ist. Aehnlich dürfte es bei dem verbrennenden Schwefelkohlenstoff und Schwefel und in vielen anderen Fällen sein, so bei dem Leuchten des Phosphors bei niederen

nungen sonst sehr wohl ein solcher Uebergang stattfinden kann, wie ich später ausführen werde.

1) W. v. Siemens, Wied. Ann. 18. p. 311. 1883.



Temperaturen, dem Leuchten der arsenigen Säure bei dem Auskrystallisiren unter Umlagerung ihrer Molecüle u. s. f.

7) Bei diesen Luminescenzphänomenen ist das Auftreten innerer Bewegungen von anderer Temperatur als der durch das Thermometer angezeigten unmittelbar durch das Auge zu erkennen. Daher ist hier die Nothwendigkeit der Zerlegung der Wärmemengen in zwei Theile ohne weiteres gegeben. Analoge Verhältnisse treten aber auch in vielen anderen Fällen, so bei den meisten chemischen Processen ein, wenn sie auch oft direct nicht wahrnehmbar sind, z. B. in den Fällen, wo die Luminescenz sich auf Strahlen von grösseren oder geringeren Wellenlängen beschränkt, als diejenigen sind, die mit dem Auge wahrgenommen werden können.

Ausser diesen Luminescenz erzeugenden oscillatorischen inneren Bewegungen von anderer Temperatur, als der mittleren, können noch anders geartete auftreten, so rotatorische u. s. f, die ihrer Form nach nicht Lichtwellen in dem umgebenden Aether erzeugen; derartiges dürfte bei der Leitung der Electricität in Electrolyten der Fall sein. Indess sei an dieser Stelle nur vorläufig darauf hingewiesen.

Luminescenz und Kirchhoff'scher Satz.

8) Die Erregung des Lichtes kann demnach sowohl infolge einer Temperaturerhöhung, als auch infolge von Luminescenz eintreten. Beide Erregungen sind aber stets gesondert zu betrachten, wenn wir einen Einblick in die Mechanik des Leuchtens gewinnen wollen.

Für das Leuchten infolge einer Temperaturerhöhung gilt der Kirchhoff'sche Satz über das Verhältniss der Emission und Absorption. Auf demselben beruht die bekannte Umkehrung der Spectrallinien. Das durch Luminescenz erzeugte Licht folgt demselben Satz nicht, wie z. B. das Verhalten der fluorescirenden Körper zeigt, welche Licht von anderer Brechbarkeit aussenden, als der des absorbirten Lichtes. Durch die Prüfung, ob der Kirchhoff'sche Satz gilt oder nicht, sind wir übrigens häufig im Stande beide Phänomene voneinander zu sondern (s. w. unter Nr. 30).

Um die Ursachen aufzufinden, warum bei den glühenden Körpern der Kirchhoff'sche Satz über das Verhältniss der

Emission und Absorption gilt, und warum dies bei den luminescirenden Körpern im allgemeinen nicht der Fall ist, können wir folgende Betrachtung anstellen.

In einem Gase findet, wie erwähnt, bei den Zusammenstössen der Molecüle ein fortwährender Austausch zwischen translatorischer und intramolecularer Energie statt, von welch' letzterer der Leuchtenergieinhalt einen Theil bildet, sodass sich ein mittlerer Zustand ausbildet. Wenn irgend ein Molecül einen Zuwachs an intramolecularer Energie erfährt, wie bei der Absorption auffallenden Lichtes, so wird es diesen bei dem nächsten oder doch den nächsten Zusammenstössen wieder abgeben, und hat es einen Unterschuss an intramolecularer Energie, so wird es diesen ersetzt erhalten. — Das Emissionsvermögen beruht nun darauf, wie leicht der bei den Zusammenstössen erzeugte, dem Leuchtenergieinhalt entsprechende Theil dieser intramolecularen Energie in Form von Lichtschwingungen wieder ausgegeben wird, also von den Reibungen zwischen den schwingenden Körpermolecülen und dem umgebenden Aether. Die Absorption hängt von derselben Grösse ab, also auch von der Structur der Molecüle. Da aber einerseits das Emissionsvermögen um so grösser ist, je grösser diese Reibung, und da andererseits das Absorptionsvermögen gleichfalls mit dieser wächst, so müssen auch Absorptionsvermögen und Emissionsvermögen parallel gehen, und so muss bei allen Körpern, bei denen allein diese Wechselbeziehung eine Rolle spielt, der Kirchhoff'sche Satz gelten. Die Anwendbarkeit des Kirchhoff'schen Satzes auf Leuchterscheinungen setzt also eine gleichmässige Verwandelbarkeit der intramolecularen Energie, speciell der Leuchtenergie in translatorische Energie und umgekehrt voraus, denn das Verhältniss von absorbirter und emittirter Energie kann alsdann nur noch Function der Wellenlänge sein.

Liegen aber die Verhältnisse derart, dass die durch einfallendes absorbirtes Licht etc. erzeugten intramolecularen Energien nicht schon nach wenigen Zusammenstössen sich rückwärts in translatorische Bewegungen umwandeln, so wird allmählich der Leuchtenergieinhalt gesteigert und eine neue Emission zu derjenigen, die durch die Temperatur bedingt ist, hinzu-



gefügt; also eine Luminescenz erzeugt. Dass hier nicht mehr der Kirchhoff'sche Satz gilt und auch nicht gelten kann, ist klar, da die Structurverhältnisse in den Molecülen eben derart sind, dass die demselben zur Voraussetzung dienende gleichmässige Verwandelbarkeit von Leuchtenergie in translatorische und von translatorischer in Leuchtenergie nicht mehr vorhanden ist. Ja, es scheint, als ob der Kirchhoff'sche Satz nur für einen ideellen Fall gelten kann, nämlich nur dann, wenn in dem leuchtenden Körper durch die Absorption keine Steigerung der Leuchtbewegungen hervorgerufen wird. Hier kann auch nur für denjenigen Theil der Leuchtbewegung, der nicht in Luminescenz besteht, der Satz von Kirchhoff bestehen. Quantitativ ist übrigens der Kirchhoff'sche vor allem bei leuchtenden Gasen ja auch noch nicht geprüft worden, sondern man hat sich darauf beschränkt, die aus ihm folgenden qualitativ-quantitativen Consequenzen zu prüfen.

Abhängigkeit der Luminescenz von der Art der Erregung.

9) Das Luminescenzlicht ist nach Intensität und Farbe in hohem Grade von der Art der Erregung abhängig, bei seiner Untersuchung hat man daher beides ins Auge zu fassen.

Bei der Photoluminescenz, und zwar bei der Fluorescenz und der Phosphorescenz, ist die Farbe des emittirten Lichtes durch die des einfallenden bedingt. Bei der Electroluminescenz rufen verschieden starke Entladungen verschiedene Strahlengattungen hervor. Die nach dem positiven und negativen Pol gelegenen Grenzen der Schichten in Entladungsröhren zeigen bekanntlich verschiedene Farben. Dies tritt schon bei Wasserstoff oder Luft für sich auf, noch deutlicher aber, wenn man, wie ich beobachtet habe, mit Wasserstoff zugleich Natriumdampf in ein Entladungsrohr bringt. Weiter ist Glimmlicht und positives Licht caeteris paribus verschieden gefärbt.

Die infolge von Chemiluminescenz leuchtenden Schwefelverbindungen der alkalischen Erdmetalle liefern je nach ihrer Temperatur verschiedenfarbiges Licht.

Die Reihenfolge in der Stärke der Lichtemission kann sich bei zwei Körpern vollkommen umkehren, je nach der Art der Lichterregung. Während etwa bei der Electrolumines-

cenz ein Körper A ebenso hell oder heller leuchtet, als ein Körper B, braucht dies bei dem Glühen oder der Chemiluminescenz nicht der Fall zu sein. Ein Beispiel hierfür bieten Quecksilber und Natrium. Ersteres leuchtet, in Dampfform in die Flamme gebracht, so gut wie gar nicht, während es im Geissler'schen Rohr ein äusserst starkes Licht liefert; Natrium leuchtet dagegen in beiden Fällen sehr hell.

10) In manchen Fällen geht ein Luminesciren und ein Glühen nebeneinander her. Will man hier irgend welche Schlüsse ziehen, so muss man versuchen, die beiden Erscheinungen zu trennen. Vorgänge, bei denen beide Erscheinungen neben einander auftreten, dürften die folgenden sein:

In der Flamme beruht ein Theil der Leuchtprocesse sicher auf Chemiluminescenz, ein anderer auf Glüherscheinungen, so z. B., sobald sich feste Theilchen abscheiden.

Lässt man ferner zwischen zwei Metallelectroden Entladungen übergehen, so wird das Metall zerstäubt und verdampft und der Dampf wird zum Glühen erhitzt, gleichzeitig könnte er aber auch durch den electrischen Strom zum Luminesciren gebracht werden.

Lässt man durch ein mit Wasserstoff gefülltes Rohr Entladungen von solcher Stärke gehen, dass das Linienspectrum eben auftritt, so ist der Wasserstoff noch bei weitem nicht bis zur Glühtemperatur erhitzt. Wendet man dagegen sehr starke Entladungen an, so tritt zu dem ursprünglichen Leuchten noch eine starke Temperaturerhöhung, die ein Glühen hervorruft. Nur für die Strahlen, die bei dem Glühprocess ausgesandt werden, muss eine dem Kirchhoff'schen Gesetz entsprechende Absorption beobachtet werden, für die anderen aber nicht.

Zum Theil auf verschiedenartigen Luminescenz- und Glühprocessen dürften auch die Erscheinungen der langen und kurzen Linien beruhen, die man beobachtet, wenn man etwa von einem horizontal gestellten Flammenbogen ein Bild auf den verticalen Spalt eines Spectralapparates entwirft. Bei der Entstehung derselben wirken mehrere Factoren zusammen. So treten z. B. die kurzen Linien im Inneren, die langen im Aeusseren und Inneren des Flammenbogens auf. Im Inneren ist aber bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung sowohl die Tempera-

tur als auch die Substanzmenge eine grössere. Versuche, diese verschiedenen Umstände hier zu trennen, sind im Gange; es ist dies besonders wichtig um ein Urtheil darüber zu gewinnen, welche Linien im Spectrum durch Luminescenz und welche durch Glühen erzeugt sind und wie sich dieselben zusammenordnen, sowie ferner wegen der Anwendungen auf das Sonnenspectrum (Eisenlinien).

Unterschiede in der Art der Lichtentwickelung und der Lichtemission, continuirliche und discontinuirliche Erregung. Leuchtenergieinhalt.

11) Bei allen Untersuchungen über das Leuchten sind zwei grosse Kategorien von Erscheinungen streng zu trennen, erstens solche, wo stets dieselben Theilchen das Licht aussenden, und zweitens solche, wo immer neue Molecüle die Leuchtbewegungen ausführen.

Der erste Fall ist bei den gewöhnlichen Leuchtphänomenen, der Fluorescenz, der Electroluminescenz etc., gegeben; der zweite Fall tritt ein, wenn chemische Processe das Leuchten hervorrufen, so bei der Verbrennung, der Oxydation des Phosphors, des Lophins, der Krystallisation der arsenigen Säure und, wie ich weiter unten zeigen werde, auch bei den Leuchterscheinungen an den phosphorescirenden Schwefelcalciumverbindungen.

In dieser Abhandlung sollen nur die Erscheinungen der ersten Classe eingehender behandelt werden.

12) Bei den Betrachtungen über die Mechanik des Leuchtens müssen wir beachten, dass dabei zwei Factoren nebeneinander in Betracht kommen.

Erstens wird den Molecülen eine bestimmte Energiemenge zugeführt, die zur Erzeugung von Leuchtbewegungen Veranlassung gibt, und zweitens wird durch die Ausstrahlung des Lichtes eine fortwährende Verminderung dieser Energie bedingt. Durch die Beziehung zwischen diesen beiden Grössen wird der Endzustand des Körpers, soweit die Leuchtphänomene in Frage kommen, bestimmt. Ein stationärer Zustand tritt ein, wenn Energiezufuhr und Energieabgabe gleich gross sind.

a) Die Zufuhr der Licht liefernden Energie

kann entweder eine continuirliche sein oder eine in mehr oder weniger grossen Intervallen sich ruckweise wiederholende.

Eine *continuirliche* Zufuhr tritt ein, wenn wir einen Körper durch auffallendes Licht zum Photoluminesciren bringen. Dabei kommen selbstverständlich die im Phosphorscop auftretenden Unterbrechungen als rein äusserliche nicht in Frage, da diese Unterbrechungen gegenüber der Schwingungsdauer des Lichts unendlich lang sind. Hierher gehört wahrscheinlich auch die Electro- und die Kathodenluminescenz, da in dem Anodenlicht die Aenderungen der dielectrischen Polarisationen der Molecüle Schwingungen erregen, während die Kathodenstrahlen ultravioletten Lichtstrahlen verwandt sein dürften.[1])

Eine *discontinuirliche* Erregung findet in vielen anderen Fällen statt, so bei den glühenden Gasen. Bei dem Zusammentreffen zweier Molecüle wird ein Theil der translatorischen Energie in Leuchtenergie umgewandelt, auf dem freien Weg zwischen zwei Zusamenstössen wird ein Theil der letzteren nach Aussen abgegeben.

Die beiden Fälle verlangen eine gesonderte Betrachtung, denn die Art der Anregung ist bei ihnen eine wesentlich verschiedene. Bei dem Glühen sind es die Wechselbeziehungen zwischen den zusammenstossenden Molecülen, sei es gleicher, sei es verschiedener Art, bei der Photo- und der Electroluminescenz ist es eine äussere, über die Theilchen hingehende Bewegung, welche die Leuchtbewegungen hervorruft.

b) Der Verlust an Leuchtenergie kann gleichfalls mehrere Ursachen haben. Einmal findet eine Energieabgabe durch die ausgehenden Lichtschwingungen statt, ferner kann bei den luminescirenden Körpern bei den Zusammenstössen zweier Molecüle ein Theil der Energie der Leuchtbewegungen sich in eine solche der translatorischen umsetzen und dadurch eine Temperaturerhöhung hervorrufen. Weiter können innerhalb eines jeden Molecüls zunächst nur die in bestimmter Weise zusammenhängenden Atome, etwa die chromogenen, *hier* als lucigen zu benennenden, gegen einander Leuchtbewegun-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 781. 1883.

gen ausführen. Diese Bewegungen können zum Theil sich auf die nicht lucigenen benachbarten Atome übertragen und dadurch eine Dämpfung erfahren. Je nach der Structur der Molecüle werden dabei nur bestimmte Arten von Schwingungen in besonders hohem Grade gedämpft werden können, während andere ungestört bleiben, wofür ja zahlreiche Analogien aus der Akustik bekannt sind.

Hierher gehörige Beispiele aus dem Gebiet der Lichterscheinungen liefern uns die früher von mir mitgetheilten Beobachtungen an Lösungen von Fluoresceïn und Eosin[1]) in Gelatine, welche dadurch gewonnen waren, dass man Gelatine mit Lösungen der Substanzen versetzte und eintrocknen liess. In dem von diesen Körpern gelieferten Fluorescenzlicht, das während der Beleuchtung beobachtet wird, erscheint das Spectrum vom Roth bis gegen das Grün fast continuirlich. Dagegen besitzt das Phosphorescenzlicht, welches erst einige Zeit nach der Belichtung beobachtet wurde, in dem Orange ein ganz dunkles Minimum. Die Untersuchung des Phosphorescenzlichtes geschah in dem von mir beschriebenen Phosphoroscop und zwar war die Anordnung so getroffen, dass man das Phosphorescenzlicht von derselben Seite her betrachtete, von der das erregende Licht einfiel.[2]) Dadurch war die Absorption des erregten Lichtes vor der Beobachtung möglichst vermindert. Wir müssen hieraus wohl schliessen, dass bei diesen Körpern für die Strahlencomplexe im Orange der Verlust an Leuchtenergie nicht allein durch die Ausstrahlung, sondern auch durch eine Dämpfung innerhalb des Molecüls selbst bedingt ist.

13) Wir betrachten jetzt die Intensitätsverhältnisse des von einem Körper ausgesandten Lichtes und untersuchen dabei die zwei Fälle, erstens, dass der Körper dauernd erregt wird, und zweitens, dass zu irgend einer Zeit die erregende Ursache entfernt wird und nun der Körper, sich selbst überlassen, allmählich seinen Leuchtenergieinhalt ausstrahlt.

---

1) E. Wiedemann, Sitzungsber. d. physikal.-med. Societät Erlangen. Juli 1887.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 34. p. 453. 1888.

A) Ist der Körper dauernd erregt, so können wir die Gleichung aufstellen:

$$\text{(I)} \qquad di = \{\varphi - bi\} dt.$$

Die in dem Zeitelement dt eintretende Aenderung der Intensität di ist gleich der durch die äussere Ursache bedingten Intensitätsänderung φdt, vermindert um die durch die Abgabe bedingte Intensitätsänderung $bidt$, wobei angenommen ist, dass die Abgabe der Intensität proportional ist der in dem betreffenden Moment vorhandenen Intensität.[1])

b ist, wie aus der Gleichung folgt, der reciproke Werth der Zeit, in welcher die Einheit der Intensität abgegeben wird, wenn der strahlende Körper auf der Helligkeit Eins erhalten wird. Dabei kann die Helligkeitsverminderung sowohl durch Strahlung, als auch durch innere Dämpfung eintreten.

Die Function φ ist je nach der Art der Erregung eine wesentlich verschiedene.

Für die Photoluminescenzerscheinungen können wir annehmen, dass $\varphi = AJ$, d. h. dass φ proportional der Intensität J des auffallenden Lichtes ist. A ist der reciproke Werth der Zeit, die nöthig ist, damit bei einer auffallenden Intensität 1 die Einheit der Intensität erregt wird. Man kann auch sagen, A gibt an, ein wie grosser Bruchtheil der auffallenden Intensität in der Zeiteinheit in erregte Intensität verwandelt wird. Dann ist:

$$di = (AJ - bi) dt.$$

Hieraus folgt, wenn C eine Constante ist:

$$i = \frac{1}{b}(AJ - Ce^{-bt}).$$

Ist für $t = 0$, $i = 0$, so ist $C = AJ$ und:

$$\text{(II)} \qquad i = \frac{AJ}{b}(1 - e^{-bt}).$$

Würden wir für die Abhängigkeit zwischen der Abgabe

1) Diese Gleichung gilt zunächst für die zugeführten und ausgestrahlten Energien; nehmen wir aber an, dass die ausgestrahlte Intensität proportional ist dem gerade vorhandenen Leuchtenergieinhalt, so kann sie ohne weiteres auf die Intensitäten der Leuchtbewegungen übertragen werden.

der Intensität di und der Intensität i eine andere Annahme machen als die obige, so würde die Gleichung (I) und damit auch (II) sich anders gestalten; da aber mit wachsender Intensität auch die ausgestrahlte Menge wachsen muss, so wird sich eine der Gleichung (II) analoge ergeben. Die weiteren Schlüsse werden sich daher nicht wesentlich ändern.

Eine derartige Gleichung (I) muss streng genommen für Strahlen einer jeden Wellenlänge gesondert aufgestellt werden. Denn der Werth von b kann für ausgesandte Strahlen von verschiedenen Wellenlängen sehr verschieden sein, wie die oben für Eosin und Fluoresceïn mitgetheilten Versuche zeigen, und andererseits ist für verschieden farbiges, erregendes Licht der Werth von A sehr verschieden, wie zahlreiche Versuche an fluorescirenden Körpern lehren.

Die Intensität i_f des Fluorescenzlichtes, d. h. die Intensität desjenigen Lichtes, das bei dauernder Belichtung beobachtet wird, ist durch den Werth von i für $t = \infty$ bestimmt. Sie ist so gross, dass die Ausgabe gleich der Aufnahme, also $di/dt = 0$ ist. Daraus folgt:

$$i_f = \frac{AJ}{b}. \tag{3}$$

Aus diesem Ausdruck ersehen wir, dass die Helligkeit des Fluorescenzlichtes von zwei Grössen abhängt, erstens von dem Bruchtheil, der aus der einfallenden Energie in Lichtschwingungen verwandelt wird, und zweitens von der durch b bestimmten Energieabgabe. Die erstere Grösse hängt von der Absorption etc. ab, die letztere dagegen von der Stärke der Emission und von der Dämpfung, sei es bei den Zusammenstössen zweier Molecüle, sei es infolge der Wechselbeziehungen zwischen den verschiedenen ein Molecül aufbauenden Atome. Die grosse Steigerung der Intensität des Fluorescenzlichtes, welche eintritt, wenn man Lösungen fluorescirender Körper durch Zusatz von Glycerin, Gelatine etc. zähe macht, lässt sich auf die Abnahme desjenigen Theiles von b zurückführen, der der Dämpfung durch die Zusammenstösse entspricht, da dann infolge der grösseren Reibung, also der geringeren Beweglichkeit der Molecüle, sehr viel seltener

gleichartige Molecüle zusammentreffen, die hauptsächlich eine Dämpfung bedingen.

In anderen Fällen findet in Lösungen derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln kaum eine Aenderung in der Intensität der Absorption, wohl aber eine Verschiebung der Absorptionsstreifen statt, so bei dem Saffranin und Magdalaroth, und gleichzeitig ein vollkommenes Verschwinden des Fluorescenz. Die Erklärung dürfte meiner Ansicht[1]) hier die sein, dass infolge der Hydratbildungen etc. die Dämpfungsverhältnisse sich innerhalb eines jeden Molecüles in zunächst noch unübersehbarer Weise ändern. Eine andere Anschauung hat Hr. F. Stenger[2]) geäussert.

B) Wir wenden uns jetzt zu dem zweiten Falle. Es werde durch irgend eine Ursache die Leuchtenergie auf eine constante Höhe gebracht, und dann zu einer Zeit $t = 0$ der strahlende Körper sich selbst überlassen, nachdem die erregende Ursache fortgenommen ist. Wir wollen dabei ferner annehmen, dass die Energieverluste nur durch Strahlung, nicht aber durch Dämpfung stattfinden. Weiter soll während der Ausstrahlung die in einem Theilchen enthaltene Leuchtenergie nicht durch Vorgänge innerhalb des Molecüls selbst oder durch Zusammenstösse zweier Molecüle einen neuen Zuwachs erfahren.

Ist dann i die in irgend einem Maasse gemessene Intensität, d. h. die in der Zeiteinheit ausgesandte Energie zur Zeit t, b die oben eingeführte Constante, so erfährt während der Zeit dt der strahlende Körper einen Verlust an Leuchtenergie

$$di = -b i dt.$$

Integriren wir diesen Ausdruck von 0 bis ∞, so erhalten wir den gesammten Leuchtenergieinhalt der schwingenden Theilchen, denn in unendlich langer Zeit wird alle Energie ausgesandt werden; es wird also der gesammte vorhandene Leuchtenergieinhalt L:

$$L = \int_0^\infty i dt = \int_0^\infty i_0 e^{-bt} dt = \frac{i_0}{b}.$$

---

1) E. Wiedemann, Phys.-med. Soc. Erlangen. Juli 1887.
2) F. Stenger, Wied. Ann. **33.** p. 577. 1888.

Kennt man also die Intensität i_0 zur Zeit Null und die Constante b, so findet man daraus unter den obigen Voraussetzungen den Leuchtenergieinhalt des leuchtenden Körpers.

Der Leuchtenergieinhalt ist gleich der Anfangsintensität i_0 dividirt durch die Abklingungsconstante b.

Gesammtes und wahres Emissionsvermögen.

14) Wir können die von der Gewichtseinheit eines Körpers in der Zeiteinheit ausgesandte Energie, welche in den Strahlen enthalten ist, die innerhalb eines unendlich schmalen Spectralbereiches zwischen den Wellenlängen λ und $\lambda + d\lambda$ gelegen ist, ausdrücken durch $s_\lambda d\lambda$; s_λ würde dann die Energie bedeuten, welche in dem zwischen λ und $\lambda + 1$ liegenden Bereich enthalten ist, wenn innerhalb desselben an allen Stellen dieselbe Energie geliefert wird, wie an der Stelle λ; s_λ können wir passend als das wahre Emissionsvermögen an der Stelle λ bezeichnen und zwar bezogen auf die Gewichtseinheit. Die strahlende Schicht ist dabei so dünn vorausgesetzt, dass innerhalb derselben die Absorption der ausgesandten Strahlen zu vernachlässigen ist. Die Energie sei gemessen in calorischem Maass. Reicht der Spectralbezirk, den wir betrachten, von λ_1 bis λ_2, so ist die ausgesandte Energie:

$$S_\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} s_\lambda d\lambda.$$

Die Grösse S_λ bezeichnen wir als gesammtes Emissionsvermögen der Gewichtseinheit zwischen den Wellenlängen λ_1 und λ_2. Es ist die von der Gewichtseinheit des betreffenden Körpers in der Zeiteinheit ausgesandte Energie, die allen Strahlen zwischen den Wellenlängen λ_1 und λ_2 entspricht. Die beiden Grössen S_λ und s_λ lassen sich vollkommen mit der Gesammtwärmemenge, die nöthig ist, um einen Körper von t_1 bis $t_2{}^0$ zu erhitzen, und der wahren specifischen Wärme parallelisiren. Experimentell sind die beiden Grössen S_λ und s_λ in der eben angegebenen Form bisher noch nicht bestimmt. Man hat vor allem die Emission nicht auf eine bestimmte Menge des strahlenden Körpers, sondern nur für den gerade vorliegenden Körper auf die Ober-

flächeneinheit desselben bezogen. Durch Multiplication von s_λ und S_λ mit den Moleculargewicht der untersuchten Körper erhalten wir die molecularen Emissionsvermögen.

15) Bei dieser Untersuchung der Spectren können zwei Aufgaben vorkommen. Wir bestimmen:

1) das gesammte Emissionsvermögen $S_{\lambda_1\lambda_2}$ zwischen den Wellenlängen λ_1 und λ_2 irgend eines Körpers, der unverändert erhalten wird (z. B. eines Platindrahtes von constanter Temperatur). Dabei kann das gesammte Emissionsvermögen für das ganze Spectrum von $\lambda = 0$ bis $\lambda = \infty$ ermittelt werden, oder für einzelne Theile desselben, welche auch eventuell aus einer oder mehreren sich continuirlich zwischen je zwei Wellenlängen erstreckenden sog. Spectrallinien oder Banden bestehen können. Dann nimmt S die Werthe an:

$$S_0^\infty = \int_0^\infty s_\lambda d\lambda \quad \text{und} \quad S = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} s_\lambda d\lambda + \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} s_\lambda d\lambda + \cdots$$

Zu beachten ist, dass das erste Integral zunächst nicht auswerthbar ist, da wir weder die Strahlung für sehr kleine noch für sehr grosse Wellenlängen kennen, sondern sich unsere Versuche nur auf einen engen Bereich der möglichen Strahlen beschränken. Weiter ist zu beachten, dass wir bei unseren Versuchen, sobald s_λ sich auf Strahlen bezieht, die auch von den umgebenden Körpern geliefert werden, nicht dieses selbst, sondern $s_\lambda - a_\lambda$ ermitteln, wo a_λ das Emissionsvermögen des zum Messen dienenden Körpers für die Wellenlänge λ, ebenfalls in calorischem Maasse gemessen, bedeutet.

2) Wir suchen das wahre Emissionsvermögen s_λ für eine einzelne einer bestimmten Stelle des Spectrums zukommenden Wellenlänge auf. Dabei müssen wir beachten, dass linienförmige Spectralbezirke nicht ohne weiteres mit continuirlichen vergleichbar sind. Vielmehr muss der Dispersion Rechnung getragen werden (s. w. u.).

16) Zur experimentellen Bestimmung der beiden in calorischem Maasse gemessenen Emissionsvermögen im sichtbaren Spectrum ermitteln wir für einen bestimmten Körper, am besten einen vollkommen schwarzen, die Strahlung in calo-



rischem Maasse, und vergleichen in gleich zu erörternder Weise mit seiner Helligkeit diejenige des zu untersuchenden Körpers dadurch, dass die Helligkeiten der beiden Körper gleich gross gemacht werden, da bei gleichen Helligkeiten auch die vom Auge aufgenommenen Energien in denselben Spectralbezirken gleich sind. Wir stellen so zunächst das Verhältniss der in den Apparat gelangenden Energien fest; diese selbst sind einmal proportional den Emissionsvermögen der beiden Lichtquellen, ferner hängen sie von dem Abstand des leuchtenden Körpers, der Dicke der strahlenden Schicht etc. ab (vgl. weiter unten). Weiter ist dann noch die Dispersion zu beachten.

Gang der experimentellen Bestimmungen.

17) Um zu zeigen, wie eine Reihe der im Vorhergehenden angeregten Fragen eine experimentelle Lösung erfahren kann, habe ich eine Anzahl von Messungen in verschiedener Richtung angestellt. Der Gang der Untersuchungen ist kurz folgender:

Da bei allen diesen Messungen die Emissionsvermögen in calorischem Maasse, d. h. in Grammcalorien pro Secunde ermittelt werden sollten, so mussten zunächst die Angaben der als Vergleichslichtquelle dienenden Amylacetatlampe bei bestimmtem Abstand von dem Photometerspalt auf absolute Intensitäten reducirt werden. Dies geschah durch Vergleichung mit der Strahlung eines glühenden Platindrahtes. Aus diesen Messungen ergibt sich zugleich die von 1 g Platin ausgestrahlte Energie in Grammcalorien pro Secunde, sowie Beziehungen zwischen der gesammten und der in einem bestimmten Spectralbezirk, z. B. im Gelb ausgestrahlten Energie.

Hierauf wurde die gesammte Helligkeit einer mit Natrium gefärbten Leuchtgasflamme mit der Helligkeit der Amylacetatlampe im Gelb verglichen und daraus das Emissionsvermögen in Grammcalorien pro Secunde berechnet und zwar für ein Gramm und für ein Molecül Natrium.

Daran schliesst sich die Bestimmung der Grösse b und mit Zuhülfenahme ihres Werthes die des Leuchtenergieinhaltes L und damit die der kinetischen Energie der Leuchtbewegungen.

Abhängigkeit der Strahlung eines Platindrahtes von der Temperatur.

18) Die Messungen wurden zunächst für die *D*-Linie ausgeführt. Als Vergleichslampe diente stets eine Amylacetatlampe.

Die bei diesen Messungen und den zur Bestimmung der Helligkeit der Vergleichslampe im absoluten Maasse benutzte Anordnung war folgende: In bestimmter Entfernung von dem Spalt in der Verlängerung der Axe des Collimatorfernrohres eines Glan'schen Photometers wurde mit seiner Längsaxe parallel dem Spalte ein Platindraht *d* aufgestellt, der durch einen galvanischen Strom zum Glühen erhitzt wurde. Vor das Vergleichsprisma wurde die Lichtquelle gesetzt.

Der Platindraht *d* musste sich im Vacuum befinden, da sonst sein Energieverlust nicht allein, ja nicht einmal überwiegend von der Strahlung, sondern zum grossen Theil von Convectionsströmen herrührte. Da sich der Draht beim Erwärmen ausdehnt, so durfte er nicht fest eingeklemmt werden, er hätte sich sonst gekrümmt und wäre nicht mehr dem Spalt parallel geblieben. Er wurde daher in folgender Weise befestigt (Fig. 1). Sein oberes Ende wurde an einen starken Messingdraht *m* angelöthet, an seinem unteren Ende war ein unten mit einer Spitze *p* versehener, langer dicker Kupferstab *k*, befestigt. An eine cylindrische Glasröhre *c* von 38 Mill. Durchmesser wurden oben und unten die äusseren Theile zweier Schliffe σ und σ' angeschmolzen. In den inneren Theil *s*, der zu dem oberen Schliff gehörte, wurde der Messingdraht *m* eingekittet. In dem inneren Theil des unteren Schliffes *s'* befand sich Quecksilber *q*, das durch einen eingekitteten Kupferdraht *r* mit der Electricitätsquelle verbunden werden konnte und in das die Spitze *p* des Kupferstabes *k* tauchte. Wurde der Platindraht durch den Strom glühend, so spannte der Kupferstab denselben, sodass er vollkommen gerade wurde. Ein an das cylindrische Rohr angesetztes seitliches Rohr *h* verband dasselbe mit einer Töpler'schen Quecksilberpumpe mit der von Sundell daran angebrachten Modification und Verbesserung.[1]) Es wurde soweit

1) A. Sundell, Beibl. 9. p. 756. 1885.



als möglich evacuirt. In einer gleichzeitig angeschmolzenen Entladungsröhre mit einer Platte und einer Spitze, die 6 cm voneinander entfernt waren, gingen bei Anwendung eines Inductoriums mittlerer Grösse kaum noch Entladungen über. Ein weiteres Arbeiten mit der Pumpe verminderte in der That auch nicht mehr die Helligkeit des Drahtes. Die Erwärmung der Glaswand durch die Strahlung war ohne Einfluss, indem es für die Helligkeits- und electrischen Messungen gleichgültig war, ob der Draht etwas längere oder kürzere Zeit auf der hohen Temperatur erhalten wurde.

Das Doppelbildprisma im Photometer war so eingesetzt, dass die Quadrate der Cotangenten der Ablesungswinkel den Helligkeiten J des Platindrahtes proportional waren. Von dem von Hrn. Glan beschriebenen Apparat unterscheidet sich der mir gelieferte dadurch, dass das Wollaston'sche Prisma um 180° gedreht ist.

Die bei constantem Leuchten des Platindrahtes durch Strahlung in der Secunde verlorene Energiemenge E in Wärmeeinheiten ist proportional dem Product aus dem Widerstand w des Drahtes mit dem Quadrat der Stromesintensität i, oder, wenn beide in Ohms und Ampères gemessen sind:

$$E = 0{,}24\, w i^2,$$

wo 0,24 der Reductionsfactor ist, der die in Ampère und Ohm gemessenen Energien in Grammcalorien pro Secunde verwandelt.[2])

Um diese Grössen zu erhalten, wurde eine Wheatstone'sche Drahtcombination (Fig. 2) folgendermaassen zusammengestellt[2]):

Der Zweig 1 enthielt einen verticalen rechteckigen Holzstab (α), der in Oel getaucht war und auf dem verschiedene constante, bekannte Widerstandsgrössen (a) angebracht waren, sowie das zur Messung der Stromstärke dienende Spiegelgalvanometer g_1 mit Glockenmagnet. Bei den starken Strömen, welche hier in Anwendung zu bringen waren, wurde ein

1) F. Kohlrausch, Leitfaden d. pract. Physik. 6. Aufl. p. 334. 1887.

2) Vgl. dazu auch Bottomley, Phil. Trans. Roy. Soc. London. 118. p. 429. 1887.

dicker Kupferring an Stelle des Multiplicators benutzt; die Zuleitungen zu ihm und er selbst besassen einen Widerstand x.

Den Zweig 2 bildete der zu untersuchende Platindraht d, dessen Widerstand bei der Temperatur t gleich w_t sei.

Der Zweig 3 enthielt einen grossen Widerstand von nominell y S.-E., der Zweig 4 einen Widerstandskasten m in Siemens'schen Einheiten von 1—5000, dessen einzelne Theile besonders untersucht wurden und sich als richtig erwiesen.

An dem Punkt 1,3 trat der zur Erwärmung dienende Strom ein; er wurde von sechs grossen Bunsen'schen Elementen B geliefert, die zu je drei hintereinander geschaltet waren (weshalb nicht eine Gramme'sche oder Dynamomaschine benutzt wurde, s. w. u.), an dem Punkt 2,4 trat er wieder aus. Ein in seinen Kreis bei W eingeschalteter veränderlicher Widerstand gestattete, seine Intensität und damit die Erwärmung, also auch die Stärke des Leuchtens beliebig zu ändern.

Der Widerstand der Zweige 3 und 4 war gegen den in 1 und 2 stets so gross, dass durch die vorkommende Veränderung desselben keine merkliche Veränderung der Stromintensität in 1 und 2 entstehen konnte (der Widerstand in 1 und 2 betrug nie über 2 S.-E., der in 3 und 4 nie unter etwa 400 S.-E.).

Zwischen den Verbindungsstellen von 1 und 2 und 3 und 4 war das zur Messung der Widerstände dienende empfindliche Galvanometer g_2 eingeschaltet. Durch Einsetzen und Herausnehmen von Stöpseln in dem Widerstandskasten im Zweig 4 wurde der Widerstand hier so lange geändert, bis das Galvanometer bei Oeffnen und Schliessen eines Stromschlüssels in Ruhe blieb.

Sind die Widerstände 1, 2, 3, 4 in w_1, w_2, w_3, w_4, so ist $w_1 : w_2 = w_3 : w_4$. Da aber w_1, w_3, w_4 bekannt sind, so ergibt sich ohne weiteres w_2, der Widerstand des untersuchten Platindrahtes.

Nach Abschluss jeder Versuchsreihe wurde die Constante des Galvanometers g_1 mittelst eines Knallgasvoltameters bestimmt.



Der Widerstand des Platindrahtes bei der gewöh
Temperatur von 15° wurde mit einer gewöhnlichen W
stone'schen Brücke bestimmt; als Stromquelle dieı
ein Leclanché'sches Element, um Erhitzung zu ver
Ebenso wurden die Widerstände a, m und y gefunde

19) Eine erste Versuchsreihe hatte den Zwe
untersuchen, in welcher Weise die Intensität des Licl
Gelb bei gesteigerter Gesammtstrahlung, also bei zun
der Temperatur wächst. Der untersuchte Spectralbe
unmittelbar neben der Natriumlinie. Der Platindr
fand sich in einer Entfernung von 45 mm vom Sp
Amylacetatlampe war 20 cm entfernt. Dann ergaben
verschieden starkem Glühen die Widerstände w_t, der
hältniss w_t/w_{15} zu dem Widerstande w_{15} bei 15°, die Stro
sitäten i und die der Gesammtstrahlung proportionale
$w_t i^2$, wobei wir annehmen, dass der Draht an allen
seines Querschnittes eine gleiche Temperatur besitz
endlich die Helligkeiten J im Gelb.

$w_{15} = 0,2555$

w_t	0,6314	0,6609	0,6923	0,7274	0,7736
i	1,997	2,195	2,478	2,843	3,383
w_t/w_{15}	2,471	2,587	2,709	2,847	3,028
$w_t i^2$	2,518	3,184	4,251	5,879	8,854
J	0,025	0,0985	0,189	0,455	1,761.

Nach den Angaben von Sir William Siemens[1])
das Widerstandsverhältniss $w_t/w_{15} = 2,471$ etwa 700°
von 3,028 etwa 1000° entsprechen; damit stimmt auc
in diesem Intervall bei meinen Versuchen die H
auf das 70fache ansteigt, während sie nach Hrn. V
für die der D-Linie entsprechende Stelle des Sp
zwischen 775 und 1045° von 0,05 auf 3,6, also etwa
72fache wächst.

Obige Werthe ergeben, dass die Strahlung im si
Spectrum sehr viel schneller ansteigt, als die Gesam
lung, erstere (J) wächst auf das 70fache, letztere (E g
durch wi^2) auf das $3^1/_2$fache.

Innerhalb des sichtbaren Spectrums lassen ält

1) Sir William Siemens, Proc. Roy. Soc. Lond. 35. p.
Beibl. 7. p. 769.

2) J. Violle, Compt. rend. 92. p. 866 u. 1204. 1881. Beib.

suche Analoges erkennen. So findet Hr. J. Violle, dass zwischen 954 und 1775° die Intensität für die *C*-Linie auf das 154fache, für die *D*-Linie auf das 219fache, für die *E*-Linie auf das 307fache wächst. Die Intensität nimmt also um so langsamer zu, je weniger brechbar die Strahlen sind. In der Gesammtstrahlung sind vor allem die infrarothen Strahlen enthalten, deren Anwachsen noch weit langsamer vor sich geht, wie die obigen Daten zeigen. Zugleich ergibt sich aber daraus, dass auch bei den höchsten Temperaturen die Strahlung im Infraroth einen weit überwiegenden Betrag zu der Gesammtstrahlung liefert. Denn das ausserordentlich schnelle Wachsen der Strahlung im sichtbaren Theil des Spectrums genügt, wie die mitgetheilten Zahlen zeigen, nicht, auch nur einigermaassen das sehr viel langsamere im infrarothen zu compensiren.

Zu demselben Resultat war auch Hr. H. Schneebeli [1]) bei Versuchen an Swanlampen gelangt. Während die Gesammtstrahlung von 1:4 wächst, wächst die optische von 0,3 bis 24. Indess sind die Swanlampen wohl kaum so weit evacuirt gewesen, dass man nicht hätte das Bedenken haben können, dass ein Theil der Wärmeverluste durch Convection hervorgerufen wäre. Auch hat Hr. Schneebeli als Stromquelle eine Gramme'sche Maschine genommen, deren Stromstärke zwischen bestimmten Maximal- und Minimalwerthen auf und nieder schwankt. Die in der Zeiteinheit abgegebene Energiemenge ist dann, wenn man mit J die mittlere, vom Galvanometer angezeigte Stromstärke, mit i aber die zu jeder Zeit t vorhandene und mit w den als constant betrachteten Widerstand bezeichnet, nicht wJ^2, sondern $\int_0^1 wi^2 dt$. Der Unterschied zwischen beiden Werthen lässt sich ohne Kenntniss des Ganges der Gramme'schen Maschine nicht beurtheilen.

Wenn Hr. E. Lecher [2]) trotzdem bei einem Versuch im sichtbaren Spectrum, bei dem er die Helligkeiten in den von zwei verschiedenen hellen Platindrähten gelieferten Spectren in allen Theilen dadurch gleich machen kann, dass er das ganze von dem helleren erzeugte Spectrum abschwächt, so ist der

1) H. Schneebeli, Wied. Ann. 22. p. 433. 1882.
2) E. Lecher, Wied. Ann. 17. p. 512. 1882.

Grund davon der, dass, wie die oben erwähnten Versuche von Hrn. Violle zeigen, im sichtbaren Spectrum die Aenderungen für die verschiedenen Farben nicht besonders verschieden sind. Ausserdem tragen bei den kleinen in Frage kommenden Helligkeiten nur ganz beschränkte Spectralbezirke zu deren physiologischem Lichteindruck bei.[1])

Gesammtstrahlung von 1 qcm und 1 g Platin.

20) Bei der zur Aichung der Amylacetatlampe in absolutem Maass dienenden Bestimmung war der Abstand von Draht und Spalt 44 mm; es setzt sich derselbe zusammen aus dem Abstand des Glasmantels der Röhre von dem Spalt und dem Radius derselben. Der Abstand der Amylacetatlampe von dem Spalt betrug 216 mm. Die Länge des Drahtes war 7,6 cm, seine Dicke 0,26 mm, also die strahlende Oberfläche $O = 2\pi r l = 0{,}6205$ qcm.

Ist die Stromstärke i (in Ampères), der Widerstand bei der Stromstärke i gleich w_i (in Ohms Ω), der Widerstand bei 15° w_{15}, die von dem ganzen Drahte ausgestrahlte Energie $F = 0{,}24 \, . \, w i^2$ (in cm g sec cal), die Ablesungen α am Photometer für die unmitttelbar an die Natriumlinie angrenzende Partie des

---

1) Bei dieser Gelegenheit sei es mir noch gestattet, eine Bemerkung über die Aufstellung von Formeln zu machen, die die Emission als Function von Temperatur und Wellenlänge darstellen. Mit Ausnahme der Formel von Hrn. Stefan, nach der die Strahlung von der vierten Potenz der absoluten Temperatur abhängt, tragen alle mehr oder weniger den Charakter von Interpolationsformeln.

Soll wirklich eine Formel, die auf theoretische Anschauung gegründet ist, in einem weiten Bereich die eben erwähnte Abhängigkeit allgemein wiedergeben, so dürfen erstens keine Luminescenzphänomene an dem betreffenden Körper auftreten und zweitens dürfen die den Körper aufbauenden Molecüle und Atome nebst ihren Aetherhüllen keine Veränderungen erleiden. Eine solche tritt aber sicher bei allen den Körpern ein, die mit der Temperaturerhöhung eine starke Aenderung der specifischen Wärme erfahren. Da die specifischen Wärmen im flüssigen und dampfförmigen und im flüssigen und festen Zustande gleiche Aenderungscoëfficienten zeigen, soweit wenigstens die bisherigen Untersuchungen reichen, so kann die der Aenderung der specifischen Wärme entsprechende Wärmemenge nur auf eine intramoleculare Arbeit kommen. Aber alles, was eine Lockerung des molecularen Zusammenhanges oder eine Steigerung der intramolecularen Bewegungen bedingt, muss Emission und Absorption des Lichts in zunächst unbestimmbarer Weise modificiren.

Spectrums, die Helligkeit J gemessen durch $\operatorname{ctg}^2 \alpha$, die von der Oberflächeneinheit ausgestrahlte Energie $E = G/O$, so ergaben sich bei den Messungen unter anderen die folgenden zusammengehörigen Daten:

$$w_{15} = 0{,}289\ \Omega \qquad w_i = 0{,}757\ \Omega \qquad w_i/w_{15} = 3{,}17$$
$$i = 4{,}00 \qquad F = 2{,}91 \qquad E = 4{,}68$$
$$\alpha = 36^0\ 30' \qquad J = \operatorname{ctg}^2 \alpha = 1{,}827$$

Ein Quadratcentimeter der Oberfläche eines auf ca. 1000° erhitzten Platindrahtes strahlt also in der Secunde rund 4,7 g Calorien aus.

Der Grössenordnung nach stimmt der Werth von E mit dem von Hrn. Bottomley[1]) für die höchste von ihm benutzte Temperatur erhaltenen; der meinige ist grösser. Es beruht dies darauf, dass die von mir benutzte Temperatur höher ist, als die seinige war.[2])

Die eben erhaltene Zahl 4,7 für die Gesammtenergie soll allen folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt werden.

21) An diese Zahlen lassen sich einige weitere Schlüsse anknüpfen.

Wir leiten zunächst die von einem Gramm und einem Atom Platin in der Secunde ausgestrahlte Energiemenge ab.

Die obige Energiemenge von 4,7 g Calorien wird von

1) E. Bottomley, Phil. Trans. Roy. Soc. London. **118.** p. 429. 1887.

2) Nachdem die vorliegende Abhandlung bereits abgeschlossen und schon abgesetzt war, habe ich die Arbeit der Herren O. Tumlirz und A. Krug, über die Energie der Wärmestrahlung bei Weissglut (Sitzungsber. d. Wien. Acad. **97.** p. 1521—59. 13/12. 1880), die an eine ältere derselben Verfasser (Wien. Ber. **96.** p. 1007. 1888) anknüpft, sowie die des Hrn. Tumlirz, Berechnung des mechanischen Lichtäquivalentes aus den Versuchen des Hrn. J. Thomsen (ibid. p. 1625—32. 20/12. 1888) erhalten. In denselben ist die Strahlung des glühenden Platins pro Quadratcentimeter und eine Vergleichung der Helligkeit des glühenden Platins mit der Acetatlampe enthalten. Meine Werthe stimmen mit den ihrigen ebenfalls der Grössenordnung nach überein. Die Unterschiede lassen sich darauf zurückführen, dass einmal verschiedene Drähte sich verschieden verhalten und ferner darauf, dass jene Herren, bei denen die Bestimmung dieser Grösse letzter Zweck war, eine Reihe von Correctionen anbrachten, die ich nicht für nöthig hielt, da es mir nur darauf ankam, die Grössenordnung der einzelnen Werthe, wenn auch diese möglichst genau festzustellen. Durch etwaige Einführung der Werthe der anderen Beobachter statt der von mir erhaltenen würde in den Schlüssen nichts wesentliches geändert werden.

einer Schicht von der Oberfläche Eins ausgesandt; ‹
hat eine solche Dicke, dass gerade die aus den tiefsten
kommenden Strahlen noch in merklicher Masse aus de
fläche austreten. Die verschiedenen Schichten tragen
schiedenem Maasse zu der Strahlung bei. Wir wol
Einfachheit wegen annehmen, dass alle Schichten
gleichem Maasse thun. Ist d die Dicke der stra
Schicht, s das specifische Gewicht des strahlenden K
so ist das Gewicht der unter der Oberflächeneinheit ge
strahlenden Schicht: $\gamma = sd$. Für d setze ich entsp
den Zahlen von Hrn. Wien[1]) den angenäherten
$d = 10^{-5}$ cm, ferner ist für Platin $s = 21{,}5$, dann
Gewicht der strahlenden Schicht bei Platin $2{,}15 \,.\, 10^{-}$
sendet also 1 g Platin in einer Secunde eine Energi
aus: $2{,}2 \,.\, 10^4$.

Das gesammte Emissionsvermögen eines
mes Platin von der hier benutzten Temp
(ca. 1000°) ist also:

$$S = 2{,}2 \,.\, 10^4 \text{ g Calorien pro Secunde.}$$

Ferner ist aber das absolute Gewicht eines einzelnen
Wasserstoff nach Berechnungen, wie sie an die Entwick
von Van der Waals[2]) u. A. anknüpfen, $7{,}5 \,.\, 10^{-23}$ g, das
gewicht des Platins 194, also ist das Gewicht eines
Platin rund $15 \,.\, 10^{-21}$ g. Es sendet also ein Atom
im festen Zustande bei der Temperatur des unse
rechnungen zu Grunde gelegten Platindrahtes bei 1(
$2{,}2 \,.\, 10^4 \,.\, 15 \,.\, 10^{-21} = 3{,}3 \,.\, 10^{-16}$ g Calorien in der Secu

Wir wollen ferner bestimmen, welches Verhältn
schen der bei 1000° ausgesandten Wärmemenge ı
Wärmemenge besteht, die wir brauchen, um die bet
Menge Platin von 0 bis 1000° zu erhitzen.

Die mittlere specifische Wärme des Platins z
Null und t^0 ist nach J. Violle[3]):

$$c_0^t = 0{,}0317 + 0{,}0_5 6\, t,$$

also zwischen 0 und 1000°:

$$c_0^{1000} = 0{,}038\,.$$

---

1) W. Wien, Wied. Ann. **35.** p. 57. 1888.
2) Vgl. z. B. R. Rühlmann, Mech. Wärmetheorie **2.** p.
3) J. Violle, Compt. rend. **85.** p. 543. 1877. Beibl. **1.** p.

Um ein Gramm von 0° bis 1000° zu erhitzen, brauchen wir also 1000 . 0,038 = 38 Calorien und um die oberflächliche Schicht zu erhitzen:

$$2 . 10^{-4} . 38 \text{ Cal.} = 7,6 . 10^{-3} \text{ Cal.}$$

Es ist also die in einer Secunde bei 1000° ausgestrahlte Energiemenge etwa 600 mal grösser, als die durch Erwärmung von 0° bis 1000° zugeführte.

Haben wir ferner einen Platindraht von r cm Radius und 1 cm Länge, so ist die bei 1000° in der Secunde durch Strahlung verlorene Energiemenge M und die durch die Erwärmung von 0 bis 1000° ihm zugeführte W gegeben durch:

$$M = 2\pi r . 4,7, \quad W = \pi r^2 . 21,5 . 38,$$

also:

$$W/M = 87 . r.$$

Wir können daraus ersehen, dass bei einem etwa $^1/_{42}$ cm dicken Draht die in der Secunde ausgestrahlte und ihm bei Erhitzen von 0° C. an zugeführte Energie nahe gleich sind. Bei dünneren Drähten nimmt die letztere sehr schnell im Verhältniss zur ersteren ab.

Ganz analoge Betrachtungen gelten natürlich bei glühenden und strahlenden Platinblechen etc.

22) Die zur Bestimmung der Ausstrahlung verwandte Methode liefert zunächst dieselbe der Grössenordnung nach. Die eben aufgeführten Zahlen zeigen ja, wie ausserordentlich gross die Ausstrahlung ist. Es muss sich daher die oberflächlichste Schicht stark abkühlen. Der in jedem Moment erfolgende Energieverlust wird durch Leitung aus den inneren heissen Theilen und durch die Stromarbeit ersetzt. Da die äussere Schicht jedenfalls kälter, als die inneren ist, so ist auch ihr Widerstand kleiner, als der der inneren. Der gemessene Widerstand ist aber ein Mittel aus den Widerständen der verschiedenen concentrischen Schichten. Daher ist es auch zunächst ohne eine eingehende Discussion der Wärmeleitungsverhältnisse etc. nicht möglich, aus den beobachteten Widerständen einen sicheren Rückschluss auf die genaue Temperatur der strahlenden Oberfläche zu machen.[1])

---

1) Vgl. u. A. auch die Arbeit von G. Basso, Natura 3. p. 225. 304.



Der Einfluss dieser störenden Umstände lässt sich in der Weise bestimmen, dass man zuerst einen Platindrath in einem Luftbade auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und die Intensität des von ihm ausgestrahlten Lichtes an einer bestimmten Stelle des Spectrums ermittelt und zugleich seinen Widerstand bestimmte. Darauf bringt man den Draht durch einen Strom auf dieselbe Helligkeit und bestimmt von neuem die Widerstände. Aus der Differenz der in beiden Fällen beobachteten Widerstände lässt sich den eben erörterten Complicationen Rechnung tragen. Die Versuche müssen mit verschieden dicken Drähten ausgeführt werden.

Vergleichung von Amylacetatlampe und glühendem Platin.

23) Nach diesen Bestimmungen wenden wir uns zur definitiven Auswerthung der Helligkeit der Amylacetatlampe in absolutem Maasse.

Hierbei müssen wir berücksichtigen, dass der Platindraht linear, die Amylacetatflamme dagegen flächenförmig erscheint, d. h. dass die von ersterem ausgegangenen, den Spalt durchsetzenden Strahlen nur einen Theil des Objectives, die von der letzteren ausgegangenen aber dasselbe ganz erfüllen, sobald die Flamme, wie bei unseren Versuchen, hinlänglich nahe dem Spalt steht.

Wie diesen Umständen in ihrem Einfluss auf die Helligkeit Rechnung zu tragen ist, ist in dem Folgenden ausgeführt.

a) Zunächst berechnen wir die auf die Längeneinheit des Spaltes von dem Platindraht aus gelangende Energiemenge.

Es sei h der Durchmesser des Diaphragmas im Collimatorfernrohr, welches das aus ihm austretende Strahlenbündel begrenzt, e sei sein Abstand von dem Spalt. η sei der Abstand des Drahtes von dem Spalt. Ferner sei die Dicke des Drahtes δ. Das von dem Diaphragma aus durch einen Punkt des Spaltes gezogene Strahlenbündel schneidet aus der Oberfläche des Drahtes eine Fläche aus, die projicirt auf die zur

---

1879 und eine während des Druckes erschienene von K. Steinmetz, Centralbl. f. Electrotechn. 1889. p. 105.

Collimatoraxe senkrechte Meridianebene die Breite δ hat und eine Höhe γ, die sich aus der Proportion berechnet:

$$\gamma : \eta = h : e, \quad \gamma = \frac{\eta h}{e}.$$

Die hier auftretende Grösse h/e wurde in folgender Weise ermittelt.

In dem Abstande a von 35 cm vom Spalt wurde eine Scala senkrecht zur Axe des Collimatorfernrohres und der Längsrichtung des Spaltes aufgestellt und längs derselben ein Licht verschoben. Ein Beobachter sah vom Objectiv des Collimators aus nach dem Spalt und gab an, wann er bei seitlicher Stellung des Auges das Licht links und rechts nicht mehr sah. Der Abstand l dieser beiden Punkte war 2,2 cm, dann ist:

$$h/e = l/a = \frac{2,2}{35,0} = 0,063.$$

Nehmen wir in erster Annäherung das Cosinusgesetz[1]) als gültig für die Ausstrahlung an, so können wir die wirklich auf jeden Punkt des Spaltes strahlende halbcylindrische Oberfläche des Drahtes ersetzen durch das Rechteck $\gamma\delta = f$.

Es sei die von 1 qcm ausgestrahlte Energiemenge E, dann liefert die Fläche f insgesammt eine Energiemenge Ef.

Ist die Breite des Spaltes s, so fällt auf die Längeneinheit desselben ein Theil, der sich zu der Gesammtstrahlung verhält wie die der Längeneinheit entsprechende Spaltfläche

1) Die Gültigkeit des Cosinusgesetzes kann aus theoretischen Gründen wohl berechtigten Zweifeln unterworfen werden. Man leitet dasselbe bekanntlich in der Weise ab, dass man als strahlende Menge die in einem Parallelepiped enthaltene ansieht, dessen Basis die strahlende Fläche ist und dessen eine Kante das Stück der Verlängerung der untersuchten Strahlen bildet, welches gleich der Tiefe ist, aus der überhaupt noch Strahlen herauskommen. Die in diesem Parallelepiped gelegenen Theilchen sind es nun aber gar nicht, welche die in der betreffenden Richtung austretenden Strahlen liefern, da bei der Einführung derselben die Brechung aus Metall in Luft vernachlässigt worden ist, auf deren Existenz schon vor dem directen Nachweise durch Hrn. A. Kundt (Wied. Ann. **36.** p. 825. 1889) die starke Polarisation des austretenden Lichtes hinwies. Weitere experimentelle Untersuchungen müssen den hieraus resultirenden Widerspruch zwischen Theorie und den das Cosinusgesetz bestätigenden Beobachtungen von Hrn. Möller (Wied. Ann. **26.** p. 266 1883) aufklären.

$s.1$ zu der halben Oberfläche einer mit dem Radius
schriebenen Kugel. (In die experimentell bestimmte (
E tritt nur die nach aussen und nicht die nach dem Ir
des Drahtes gestrahlte Energiemenge.) Dieser Bruchth
$s/2\pi\eta^2$.

Es strahlt also auf die Längeneinheit des Spalte
der Fläche f des glühenden Platindrahtes eine Energien

$$A = \frac{s}{2\pi\eta^2} Ef = \frac{\eta h}{e}\delta\frac{s}{2\pi\eta^2}E = \left(\frac{h}{e}\right)\frac{\delta . s}{2\pi\eta} \cdot E.$$

Bei unseren Versuchen war:

$$h/e = 0{,}063, \quad \delta = 0{,}026 \text{ cm}, \quad \eta = 4{,}4 \text{ cm},$$

also:

$$A = 0{,}063 . \frac{0{,}026}{2\pi . 4{,}4} s . E = 0{,}0_4 6\, s . E.$$

b) Wir berechnen jetzt einen analogen Ausdruc
die auf den Spalt gesandte Energie bei einer flächenfö
ausgedehnten Lichtquelle, wie der Amylacetatlamp
der mit Natrium gefärbten Flamme des Bunsenbre
welche so nahe an dem Spalt steht, dass der durcl
Diaphragma des Collimators und einen Punktes des S
gelegte Kegel in seiner Verlängerung bis zur Flamme
von leuchtenden Theilchen erfüllt ist.

Der von dem Diaphragma ausgehende, durch einen
des Spaltes gehende Kegel schneidet die Flamme in
Kreise; befindet sich die Flamme im Abstande η' vom
und ist δ' der Durchmesser des Kreises, so ist die stral
Fläche:

$$\frac{\pi}{4}\delta'^2 = \frac{\pi}{4}\left(\frac{h}{e}\right)^2 \eta'^2.$$

Sendet ein Quadratcentimeter eine Energiemen
aus, so liefert unsere Fläche eine Energiemenge:

$$\frac{\pi}{4}\left(\frac{h}{e}\right)^2 \eta'^2 E'.$$

Von dieser gelangt wieder auf die Längeneinhe
Spaltes ein Bruchtheil $s/4\pi\eta'^2$. Wir müssen hier dur
ganze Kugeloberfläche dividiren, da die Natriumflam
ihre eigenen Strahlen durchlässig ist. Es ist also die
lich auf den Spalt fallende Energiemenge:

$$A' = \frac{s}{4\pi\eta'^2} \cdot \frac{\pi}{4}\left(\frac{h}{e}\right)^2 \eta'^2 E' = \frac{s}{16}\left(\frac{h}{e}\right)^2 E' = 0{,}0_3 25\, s E'$$

Der Abstand η' fällt also aus dem Endresultat heraus, da die strahlenden Flächen wie die Quadrate der Abstände wachsen. Wir können sagen, dass die Grösse A' der von der gesammten Energie durch das Diaphragma gelangende Bruchtheil ist. Streng genommen müsste noch dem Umstande Rechnung getragen werden, dass die Flamme nicht ein von zwei parallelen, sehr grossen Flächen begrenzter Raum ist, sondern einen Cylinder darstellt. Indess sind die dadurch bedingten Vernachlässigungen gegenüber den sonst eintretenden Fehlerquellen verschwindend klein. Ferner ist vernachlässigt worden, dass der Spalt nicht ein Stück der Kugel ist, sondern auf einer Tangentialfläche liegt.

c) Für das Verhältniss der Energien, die von einer ausgedehnten Lichtquelle und einer linienförmigen schmalen auf den Spalt gelangen, erhalten wir demnach:

$$\frac{A'}{A} = \frac{1}{16}\left(\frac{h}{e}\right)\frac{2\pi\eta}{\delta}\frac{E'}{E} \quad \text{oder} \quad \frac{E'}{E} = 16\left(\frac{e}{h}\right)\frac{\delta}{2\pi\eta}\frac{A'}{A}.$$

Bei den Dimensionen unseres Apparates wird im speciellen:

$$\frac{E'}{E} = 0{,}24\,\frac{A'}{A}, \quad \text{also:} \quad E' = 0{,}24\,\frac{A'}{A}\cdot E.$$

Das Verhältniss der Energie einer Lichtquelle mit continuirlichem Spectrum und der des Platindrahtes an einer bestimmten Stelle des Spectrums erhalten wir ohne weiteres aus den Ablesungen am Photometer. Wir haben oben gesehen, dass die Helligkeit des Platins 1,827 mal grösser ist, als die der Amylacetatlampe für das Gelb in der Nähe der D-Linie. Also ist:

$$A / A' = 1{,}827,$$
$$A' / A = 0{,}547,$$

und wir erhalten für die Energie der Flächeneinheit der Amylacetatlampe, ausgedrückt in der des glühenden Platins für das Gelb:

$$E' = 0{,}24\,.\,0{,}547\,E = 0{,}13\,E.$$

Vergleichung von Natriumflamme und glühendem Platin.

24) Nach dieser Bestimmung können wir weiter die Helligkeit der Amylacetatlampe für das Gelb mit der einer

nach der Methode von Hrn. Ebert[1]) durch Natrium gefärbten Gasflamme und somit letztere auch mit der Helligkeit des Gelb des glühenden Platins vergleichen.

Wollen wir sodann das Verhältniss der allein den gelben Natriumlinien entsprechenden Strahlung der Natriumflamme und der Gesammtenergie der Strahlung des glühenden Platindrahtes ermitteln, so müssen wir zunächst das Verhältniss der letzteren zu der nur auf einen bestimmten Theil des Gelb kommenden Strahlung desselben ableiten.

Wir bedienen uns hierzu der Resultate von Mouton[2]), indem wir, wohl mit Recht, annehmen, dass die Temperatur des Platindrahtes bei unseren absoluten Messungen der des Platindrahtes des Hrn. Mouton in der Bourbouzelampe nahe gleich war.

Wenn dies nicht genau der Fall ist und damit auch die Endwerthe nicht ganz richtig werden, so wird doch die Grössenordnung derselben hierdurch in keinem Falle geändert.

Um den Theil der ausgestrahlten Energie zu erhalten, der auf einen bestimmten, in der Nähe der D-Linie gelegenen Spectralbezirk kommt, wurde folgendermassen verfahren. Auf Papier wurde nach den Zahlen von Mouton die Curve gezeichnet, welche die Vertheilung der Energie als Function der Wellenlänge darstellt. Die Wellenlängen waren gemessen in $1\,\mu$, die Energien in einer beliebigen Einheit. Durch Division des Gewichtes g eines Stückes des Curvenpapieres

1) H. Ebert, Wied. Ann. **32.** p. 345. 1887.

2) Mouton, Compt. Rend. **89.** p. 295. 1879; Beibl. **3.** p. 868. 1879. Die folgende Berechnung geht selbstverständlich von der Annahme aus, dass wir in dem Bolometer oder der Thermosäule die gesammte ausgestrahlte Energiemenge erhalten oder dass die Bolometersubstanz auch noch die äussersten infrarothen Strahlen absorbirt. Es liesse sich das experimentell prüfen, wenn man die bolometrisch bestimmte Energiecurve vergliche mit der gesammten, durch Widerstand und Intensität gemessenen Energieausgabe. Ich hätte gern für den von mir zu Grunde gelegten Draht selbst die Energievertheilung bestimmt; bei den sehr ungünstigen Verhältnissen des Erlanger Instituts war dies leider bis jetzt nicht möglich; dasselbe ist so ausnehmend feucht, dass die Aufstellung von Steinsalzprismen u. dgl. zum Zwecke längerer Versuchsreihen unmöglich ist.

von bekannter Oberfläche durch das Gewicht G des von der Curve und der Abscissenaxe begrenzten Stückes ergab sich für den Bruchtheil der gesammten Energie, welcher der Flächeneinheit entspricht:

$$\alpha = \frac{g}{G}.$$

In unserem Falle war:

$$\alpha = 0{,}0_2 83.$$

Machen wir den Spalt so weit, dass er von homogenem Licht von der Wellenlänge λ beleuchtet im Spectrum eine der Wellenlängendifferenz $\varDelta$ an dieser Stelle entsprechende Breite besitzt, und lassen wir ihn nun von weissem Licht bestrahlen, so erhält jeder Punkt an derselben Stelle Strahlen zwischen den Wellenlängen λ und $\lambda + \varDelta$.

Ist die der Wellenlänge λ zukommende Ordinate in der Energiecurve y, die $\lambda + \varDelta$ zukommende y_1, so ist, da $\varDelta$ stets klein ist, die von den Ordinaten y und y_1, der Curve und der Abscissenaxe eingeschlossene Fläche den Inhalt:

$$F = \frac{y + y_1}{2} \cdot \varDelta$$

und die ihr entsprechende Energie ist:

$$\alpha \cdot \frac{y + y_1}{2} \cdot \varDelta.$$

Die Breite $\varDelta$ des von der Natriumflamme beleuchteten Spaltes betrug bei unseren Versuchen 0,22 des Abstandes der Natrium- und Lithiumlinie im Spectrum; die Wellenlänge der Natriumlinie ist 0,59, die der Lithiumlinie 0,67. Auf jeden Punkt des Spectralbildes fallen dann Strahlen zwischen den Wellenlängen $\lambda = 0{,}59$ und $\lambda + \varDelta = 0{,}59 + (0{,}67 - 0{,}59) . 0{,}22 = 0{,}6076$. Ferner entsprechen den Abscissen 0,59 und 0,6076 die Ordinaten $y = 11{,}35$ und $y_1 = 13{,}33$, die oben erwähnte Fläche ist also:

$$F = \frac{11{,}35 + 13{,}33}{2} \cdot 0{,}0176 = \frac{24{,}68}{2} \cdot 0{,}0176.$$

Dieser Fläche entspricht aber ein Bruchtheil ξ der Gesammtenergie von:

$$\xi = 0{,}0_2 83 \cdot \frac{24{,}68}{2} \times 0{,}0176 = 0{,}00180 = \frac{1}{556}.$$

Haben wir also aus Messungen in unserem
die dieser bestimmten Spaltbreite entsprechende
ermittelt, so ist es für die Natriumflamme die g
für den Platindraht nur $^1/_{556}$ der gesammten ausg
Energie.

A' und A sind die gemessenen Helligkeiten der
flamme und des Platindrahtes, bezogen auf di
acetatlampe; sie sind proportional den Quadraten
tangenten der Ablesungen am Photometer:

$$A' = \text{Const.}\,\text{ctg}^2\alpha', \quad A = \text{Const.}\,\text{ctg}^2\alpha,$$

wo die Constante bei A' und A denselben W
Daraus folgt:

$$\frac{A'}{A} = \frac{\text{ctg}^2\alpha'}{\text{ctg}^2\alpha},$$

also ist:
$$E' = 0{,}24\,\frac{\text{ctg}^2\alpha'}{\text{ctg}\,\alpha}\cdot\xi\cdot E.$$

In unserem Falle war:

$$\alpha = 36^0 30', \quad E = 4{,}7 \quad \text{und} \quad \xi = {}^1/_{556},$$

$$E' = 0{,}24\cdot\frac{4{,}7}{556}\,\frac{\text{ctg}^2\alpha'}{\text{ctg}^2 36\tfrac{1}{2}} = 0{,}00203\,\frac{\text{ctg}^2\alpha'}{\text{ctg}^2 36\tfrac{1}{2}}\ \text{cm g sec}$$

Gesammtemmissionsvermögen von 1 g Natrium in a
Maasse.

25) Um zunächst die Abhängigkeit der Lic
von der in der Volumeinheit enthaltenen Menge
chlorid zu prüfen, wurden zwei Natriumchloridlö
der von Hrn. Ebert angegebenen Weise in eine
in ganz gleicher Weise zerstäubt. Dieselben ent
1 ccm, resp.

a) $M = 0{,}0304$ g Natrium, b) $M_1 = 0{,}0132$ g Na
Ihre Dichtigkeit ist fast Eins.

Dem Spalt gegenüber wurde eine Stelle der Fl
bracht, wo sie im ganzen Querschnitt gleichförmig
Ihr Durchmesser ist daselbst 2 cm.

Die Ablesungen α' am Photometer und die en
den $\text{ctg}^2\alpha'$ waren bei

a) $\alpha' = 31^0$, $\text{ctg}^2\alpha' = 2{,}770$,
b) $\alpha_1' = 42^0$, $\text{ctg}^2\alpha_1' = 1{,}233$.



Es verhält sich also sehr nahe:

$$M : M_1 = \operatorname{ctg}^2 \alpha' : \operatorname{ctg}^2 \alpha_1',$$

nämlich: $0,0304 : 0,0132 = 2,770 : 1,233.$

Die Helligkeit wächst also nahe proportional dem Salzgehalt, wie das auch Hr. Gouy[1]) gefunden hatte.

Für Lösungen von Natriumcarbonat, die in der Volumeneinheit gleiche Mengen Natrium enthielten, wie die obigen Natriumchloridlösungen, fanden sich gleiche Helligkeiten.

26) Wir berechnen jetzt die Quantität Natrium, die bei der ersten dieser Lösungen die beobachtete Helligkeit und die entsprechende Energiemenge liefert.

Durch den Brenner gehen in einer Minute[2]) 2100 ccm Gasgemisch. Die Geschwindigkeit an dieser Stelle ist daher:

$$\frac{2100}{3,14 \,.\, 1^2} = 670 \text{ cm.},$$

d. h. in jeder Minute geht eine Gassäule von 670 cm Länge am Spalt vorbei. In 30 Minuten wurden 1,025 g zerstäubt, also in einer Minute 0,034 g. In einer Säule von der Höhe von 1 cm und 2 cm Durchmesser sind also enthalten:

$$\frac{0,034}{670} = 5 \,.\, 10^{-5} \text{ g},$$

und in 1 ccm: $\frac{5 \,.\, 10^{-5}}{3,14} = 1,59 \,.\, 10^{-5}$ g Flüssigkeitsstaub.

Entsprechend der gewählten Concentration enthält 1 ccm der Flamme:

$$4,8 \,.\, 10^{-7} \text{ g Natrium.}$$

Wir berechnen nun die Natriummenge in einem Parallelepiped von der Höhe und Breite 1, also der Einheit der strahlenden Fläche, und der Flammendicke 2 cm als Tiefe, d. h. von 2 ccm; in ihm sind enthalten rund:

$$9,6 \,.\, 10^{-7} \text{ g Natrium.}$$

Diese Menge von $9,6 \,.\, 10^{-7}$ g Natrium strahlt also die Energiemenge:

$$E' = 0,00203 \frac{\operatorname{ctg}^2 31}{\operatorname{ctg}^2 36\tfrac{1}{2}} = 0,00308 \text{ cm g sec Calorien}$$

in der Secunde aus.

---

1) Gouy, Ann. de Chim. et de Phys. (5) 18. p. 5. 1879.

2) Vgl. hierzu H. Ebert, Wied. Ann. 34. p. 83. 1888.

Das gesammte Emissionsvermögen des Natriums d. h. die von 1 g Natrium in den beiden gelben Linien in der Bunsen'schen Flamme ausgestrahlte Energiemenge beträgt demnach:

3210 g Calorien pro Secunde,

von denen bei der freilich nicht ganz richtigen Annahme gleicher Helligkeit der beiden Linien auf jede rund 1600 g Calorien pro Secunde kommen.

Ein Atom Natrium, das $1{,}7 . 10^{-21}$ g wiegt, sendet in der Secunde aus:

$5{,}5 . 10^{-18}$ g Calorien.

27) Wir fanden früher, dass 1 g Platin insgesammt $2{,}2 . 10^4$ g Calorien in der Secunde ausstrahlt, jetzt finden wir, dass bei dem Natrium für die beiden isolirten Spectrallinien allein derselbe Werth $3{,}2 . 10^3$ beträgt, also gar nicht so sehr viel weniger. Es ist gleichsam die ausgesandte Energie, die bei dem Platin über das gesammte Spectrum vertheilt ist, bei dem Natrium in den beiden Linien zusammengedrängt. Zu der Energie der gelben Strahlen kommen beim Natrium übrigens noch diejenigen der nach den Versuchen von Hrn. Ed. Becquerel[1]) vorhandenen infrarothen Strahlen, sodass das gesammte Emissionsvermögen des Natriums für alle Strahlengattungen zusammen grösser ist, als $3{,}2 . 10^3$.

Wahres Emissionsvermögen von 1 g Natrium, Vergleichung mit dem des Platins. Anwendung des Kirchhoff'schen Satzes.

28) Aus den Daten für das gesammte Emissionsvermögen des Natriums und den Breiten der Natriumlinien können wir das wahre Emissionsvermögen für die Einheit der Breite im Spectrum (vgl. p. 193) erhalten für 1 g Natrium.

Wir brauchen dazu nur die ausgesandte Energie zu dividiren durch die Breite einer Natriumlinie; diese ist nach Versuchen mit einem Gitter (siehe unter 32 p. 218) $^1/_4$ des Abstandes der Mitten der beiden Natriumlinien, also 0,15 $\mu\mu$. Das wahre Emissionsvermögen ist also, wenn wir für die Wellenlänge als Einheit 1 $\mu\mu$ zu Grunde legen:

$$s_{Na} = \frac{1600}{0{,}15} = 10700,$$

1) Ed. Becquerel, Compt. rend. **99**. p. 874. 1884; Beibl. 8. p. 819. 1884.



d. h. 1 g Natrium würde in einem Spectralbezirk von der Breite von 1 $\mu\mu$ in 1 Secunde 10700 g Cal. oder rund $1{,}1 . 10^4$ aussenden, wenn auf diesem ganzen Bereich die Helligkeit die gleiche wäre.

29. Wir können ferner das wahre Emissionsvermögen des Natriumdampfes mit dem des festen Platins vergleichen. Wie oben p. 210 ergibt sich, da die Ordinate der Energiecurve des Platins an der der Natriumlinie entsprechenden Stelle 11,35 ist, die innerhalb des Spectralbereiches von der Breite 1 $\mu\mu$ vom Platin ausgestrahlte Energie E:

$$\xi E = 0{,}0_2 83 . 11{,}35 . 0{,}001 . E = 9{,}4 . 10^{-5} E.$$

Also sendet (vgl. p. 203) 1 g Platin in diesem Bereich aus $9{,}4 . 10^{-5} \times 2{,}2 \times 10^4 = 2{,}1$ Cal. Das Verhältniss der wahren Emissionsvermögen von Natrium s_{Na} und Platin s_{Pt} ist also pro Gramm:

$$\frac{s_{Na}}{s_{Pt}} = \frac{1{,}1 . 10^4}{2{,}1} = 5 . 10^3.$$

Das des Natriums ist also weit grösser als das des Platins.

30) Eine Platinschicht von 1 qcm Oberfläche und 10^{-5} cm Dicke, die $2 . 10^{-4}$ g Platin enthält, ist fast undurchsichtig.

Nach dem Kirchhoff'schen Gesetz müsste demnach eine Schicht von Natriumdampf, die bei gleicher Oberfläche entsprechend dem grösseren Emissionsvermögen für ihre eigenen Strahlen weniger Substanz enthielte, ebenfalls undurchsichtig sein, d. h. eine Schicht, die pro Quadratcentimeter enthält:

$$\frac{2 . 10^{-4}}{5 . 10^3} = 4 . 10^{-8} \text{ g Na}.$$

In der von uns untersuchten Natriumflamme sind in einer Schicht von 1 qcm Oberfläche vorhanden $6{,}9 . 10^{-7}$ g, also etwa zwanzigmal so viel, als zur Erzeugung einer ebensolchen Undurchsichtigkeit wie bei dem Platin erforderlich sein müsste. Es müsste also, falls das Kirchhoff'sche Gesetz hier anwendbar wäre, die Flamme für die gelben Strahlen ganz undurchlässig sein. Wirklich zeigt sich bei einer solchen Flamme eine Umkehrung, d. h. in der Mitte

jeder der hellen Natriumlinien tritt eine dunkle auf, wenn ein weisser Lichtstrahl dieselbe durchsetzt, indess ist doch die Absorption wohl nicht so gross, als man nach dem Kirchhoff'schen Satze erwarten sollte, da die dunkle Linie auf die Mitte allein beschränkt ist. Demnach würden in der Natriumflamme Luminescenzphänomene neben den gewöhnlichen Leuchtphänomenen auftreten. In der That spielen sich ja auch äusserst verwickelte chemische Processe in einer solchen Flamme ab, weitere Versuche sollen dies genauer aufklären.

Directe Vergleichung des gesammten und wahren Emissionsvermögens von Platin und Natrium.

31) Hieran anschliessend, wurde noch eine Versuchsanordnung benutzt, die bei späteren Untersuchungen mehrfach Anwendung finden soll.

Es wurde in ein und derselben Flamme Natrium zerstäubt, und ein Platindraht zum Glühen erhitzt und die Helligkeit beider mit derjenigen der Amylacetatlampe verglichen.

Dazu diente folgender Apparat Fig. 3. In dem Inneren eines Ebert'schen Brenners[1]) *B* war bei *a* ein dünner, 0,26 mm dicker Platindraht befestigt; er hat also dieselbe Dicke, wie der früher untersuchte, der durch den Strom erhitzt wurde; an seinem oberen Ende war er an einem kleinen Haken befestigt, welcher an dem einen Arm eines um dessen hoch- und niederzustellende horizontale Axe *e* drehbaren Hebels *cd* angehängt war. Derselbe wurde auf der anderen Seite durch das Gewicht *f* belastet, um den Draht beim Glühen zu strecken.

Zunächst wurde nur Wasser zerstäubt, die Flamme war farblos und man mass die Helligkeit des Platindrahtes. Sollte dann das Natrium untersucht werden, so wurde der Draht durch eine kleine Drehung am Statif aus dem Gesichtsfeld herausgedreht, die Natriumlösung zerstäubt und für diese die Messungen angestellt.

Dieselben ergaben, dass das Verhältniss der Helligkeit des Platindrahtes zu der der Natriumflamme fast das gleiche

1) H. Ebert, Wied. Ann. 32. p. 345. 1887.

war, wie bei den früheren Versuchen, bei denen der Draht durch den Strom zum Glühen erhitzt wurde. Eine Mittheilung der Einzelwerthe hat hier zunächst keine Bedeutung.

In ganz derselben Art wurden Versuche mit Lösungen von Strontiumchlorid, das ein Bandenspectrum liefert, angestellt, und zwar wurden den obigen Natriumchloridlösungen äquivalente zerstäubt. Dabei ergab sich die gesammte Helligkeit von derselben Ordnung wie die der Natriumflamme, was sich schon aus der sehr starken Färbung der Flamme schliessen lässt.

Hier vertheilt sich also nahe dieselbe gesammte ausgestrahlte Energie auf eine Reihe von Banden.

32) Wir wollen nun noch das Verhältniss des wahren Emissionsvermögens zweier Lichtquellen bestimmen. Dazu stellen wir folgende Betrachtungen an.

Haben wir eine schmale Spectrallinie, deren Grenzwellenlängen λ_1 und λ_2 sind, und untersuchen dieselbe zunächst mit einem Spectralphotometer von *geringer* Dispersion, so erscheint sie im Spectrum so breit wie der Spalt. Die Dispersion sei so gewählt, dass den beiden Rändern des Spaltes im Spectrum Stellen entsprechen λ und $\lambda + \Delta$. Vergleichen wir dann mittelst dieses Spectralphotometers die Helligkeit der Spectrallinie λ und eines continuirlichen Spectrums, so fallen auf jede Stelle in dem Bilde des Spaltes, welches dem Linienspectrum entspricht, Strahlen zwischen λ_1 und λ_2, in dem Bilde des Spaltes, welches das continuirliche Spectrum hervorruft, Strahlen, die zwischen λ und $\lambda + \Delta$ gelegen sind. Sind die der Wellenlänge λ entsprechenden ausgesandten Intensitäten in beiden Fällen bez. i' und i'', so sind die Gesammtintensitäten J_1 und J_2 im ersten und im zweiten Bild:

$$J_1 = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i' \, d\lambda \quad \text{und} \quad J_2 = \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta} i'' \, d\lambda .$$

Die Grössen i' und i'' sind proportional den wahren Emissionsvermögen; das Verhältniss der Intensitäten ist daher:

$$V = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i' \, d\lambda : \int_{\lambda}^{\lambda+\Delta} i'' \, d\lambda .$$

Im einfachsten Fall können wir annehmen, dass i' und i'' constant sind, d. h. dass die Spectrallinie zwischen λ_1 und λ_2, ebenso wie das continuirliche Spectrum zwischen λ und $\lambda + \Delta$ überall die gleiche Helligkeit besitzen, dann ist:

$$V = \frac{i'}{i''} \cdot \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\Delta}.$$

Das beobachtete Intensitätsverhältniss ist also proportional dem Verhältniss der wahren Emissionsvermögen, multiplicirt mit $(\lambda_2 - \lambda_1) / \Delta$.

Wir können i'/i'' direct bestimmen, wenn wir mit einem Spectralphotometer beobachten, welches eine *so grosse* Dispersion besitzt, dass auch die Linie als continuirliches Band auftritt, denn dann erscheint von homogenem Licht beleuchtet der Spalt in einer Breite, die beträchtlich kleiner ist als das Spectralbild der Linie, sie verhält sich wie ein Stück eines continuirlichen Spectrums; an Stelle von $\lambda_2 - \lambda_1$ tritt Δ und zwar um so genauer, je grösser die Dispersion ist und das im Apparat gemessene Helligkeitsverhältniss ist i'/i'' selbst.

Um nun für eine Natriumflamme und die Amylacetatlampe das Verhältniss von i'/i'' zu finden, wurde folgende Anordnung getroffen. Der Spectralapparat bestand aus zwei, Hrn. Ebert gehörenden, Fernrohren und einem ebenen Rowland'schen Gitter. Das Collimatorfernrohr war mit einer symmetrisch zu verengenden Spaltvorrichtung versehen, hatte eine Oeffnung von 65 mm und eine Focallänge von 1 m, das Beobachtungsfernrohr eine Oeffnung von 75 mm und eine Focallänge von 1 m. Das Gitter hat eine getheilte Fläche von 46 × 36 mm und zeichnet sich durch sehr grosse Definition aus. Der Spalt wurde sehr eng gemacht.

Zu den Helligkeitsbestimmungen wurde vor die eine Hälfte des Spaltes ein totalreflectirendes Prisma gestellt; auf die unbedeckte Spectralhälfte fiel das von einer Bogenlichtlampe kommende Licht, nachdem es zwei gegeneinander verstellbare Nicol'sche Prismen durchsetzt hatte. Durch das totalreflectirende Prisma gelangte das von einer Natriumflamme, bez. einer Amylacetatlampe ausgesandte Licht in den Apparat. Man brachte zunächst die Natriumflamme vor dasselbe, stellte auf die stark verbreiterten Natriumlinien des vierten Gitterspectrums durch Drehen des Gitters

ein und schwächte das Spectrum der Bogenlichtlampe so lange durch Drehen des einen Nicols, bis dasselbe an der Stelle der Natriumlinie gerade so hell erschien wie diese selbst.

Dann ersetzte man die Natriumflamme durch die Amylacetatlampe und stellte auf das Gelb des ersten Beugungsspectrums ein. Da das Licht der electrischen Lampe hierbei sehr viel heller als das der Amylacetatlampe erschien, so wurde ersteres durch Rauchgläser von bekanntem Schwächungscoëfficienten weiter geschwächt, bis die Helligkeit in beiden Spectren gleich gross war. Eine directe Vergleichung des Amylacetatlampenlichtes mit dem Licht der Natriumlampe im vierten Spectrum war deshalb nicht möglich, weil die Helligkeit des ersteren im vierten Spectrum bis gerade an die Sichtbarkeitsschwelle erniedrigt war. Da aber für alle continuirlichen Lichtquellen der Grad der Schwächung beim Uebergang von einem Spectrum zu einem andern der gleiche ist, und alle continuirlichen Spectren in gleichem Maasse verbreitert werden, so muss das Helligkeitsverhältniss von Amylacetat zu Bogenlicht in den Spectren verschiedener Ordnung dasselbe sein. Ein einfacher Versuch bestätigte dies auch. War im ersten Spectrum durch Einschalten der Rauchgläser eine gleiche Helligkeit des Bogen- und Amylacetatlichtes erzeugt, so blieb dieselbe auch bestehen, wenn man zum zweiten und dritten überging.

Die Vergleichung der Helligkeiten von Bogenlicht- und Amylacetatlampe fand übrigens an einer ein wenig vom Gelb nach dem Grün zu liegenden Stelle statt, um nicht durch das im Flammenbogen enthaltene Natriumlicht gestört zu werden.

Die Versuchsresultate sind die folgenden:

Die Breite einer jeden der Natriumlinien ergab sich zu $^1/_4$ des Abstandes der Mitten derselben. Die Helligkeit fällt von der Mitte zunächst schnell ab, dann aber sehr langsam und am Rande wieder schneller. Die Messungen wurden etwa in einem Abstande von dem Rande gleich $^1/_4$ der Breite angestellt.

Nachdem die Helligkeit der Bogenlampe zunächst durch Drehen der Nicols gleich der der Natriumflamme gemacht worden ist, musste diese noch auf $^1/_{34}$ abgeschwächt werden, damit sie so hell wie die Amylacetatlampe erscheint. Die

Helligkeit unserer Natriumlampe ist also für Strahlen, die etwa um $^1/_4$ der Breite der Natriumlinie von ihrem Rande entfernt sind, 34 mal grösser, als die der Amylacetatlampe an der entsprechenden Stelle.

Wir können jetzt aber auch die obige Gleichung auf die Versuche von p. 212 anwenden, bei denen die Helligkeit der Amylacetatlampe mit der der Natriumflamme verglichen wurde. Wir beziehen i' auf das Natrium, i'' auf die Amylacetatlampe.

Bei den Natriumdoppellinien ist die Breite einer jeden $^1/_4$ des Abstandes der Mitten von beiden, also die Gesammtbreite beider zusammen $^1/_2$ dieses Abstandes, der Abstand der Mitten ist bekanntlich 0,0006 μ, demnach ist die Grösse $\lambda_2 - \lambda_1 = 0{,}0003\,\mu$, ferner ergab sich $V = 2{,}7$, als $\varDelta = 0{,}0176\,\mu$ (p. 210) war, es ist also:

$$\frac{i'}{i''} = 2{,}77 \times \frac{0{,}0176}{0{,}0003} = 162.$$

Die directe Bestimmung ergab für eine Stelle etwa $^1/_4$ von dem Rande der schwächsten Linie $i'/i'' = 34$.

Aus dem Unterschied der beiden Zahlen, die der Grössenordnung nach zusammenfallen, ergibt sich, dass die obige Annahme über die Vertheilung der Helligkeit nicht streng richtig ist, sondern dass die Helligkeit in der Natriumlinie nach der Mitte sehr schnell ansteigt, was auch durch den directen Augenschein bestätigt wird. Darauf weist ferner die Möglichkeit hin, dass trotz der Breite der Spectrallinien Interferenzen mit Gangunterschieden bis zu mehr als 100 000 Wellenlängen auftreten können, wie sie von verschiedenen Seiten beobachtet sind etc.

Allgemeine Betrachtungen über wahres und gesammtes Emissionsvermögen von Spectrallinien.

33) Anknüpfend an diese Untersuchungen möchte ich, ehe ich zur Besprechung der Berechung des Leuchtenergieinhaltes übergehe, noch auf einige Fragen aufmerksam machen, bei denen der Unterschied zwischen dem gesammten und wahren Emissionsvermögen oder den ihnen entsprechenden Helligkeiten im sichtbaren Spectrum in Betracht kommt.

Besonders deutlich tritt der Unterschied zwischen wahrer

und gesammter Helligkeit hervor bei einer Vergleichung von Bandenspectren, wie sie etwa die Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle, und den Linienspectren, wie sie die Alkalimetalle selbst zeigen. Die gesammte Emission in den Banden- und Linienspectren ist, wie oben erwähnt, nahezu dieselbe, die wahre der Linienspectren aber eine sehr viel grössere als die der Bandenspectren, denn bei einer Dispersion, die die Banden bereits zu continuirlichen, relativ lichtschwachen Streifen auszieht, sind die Linien noch scharf und hell. Hat man weiter in demselben Spectrum helle und weniger helle Linien, so brauchen letztere noch durchaus nicht einer kleineren wahren Emission zu entsprechen, wenn nicht die helleren auch die schmäleren sind. Diese beiden Umstände kommen z. B. bei der Umkehrung von Linien sehr in Frage, da die Absorption der wahren Emission entspricht.

Eine Vergleichung der Helligkeiten von Linien in Spectren, bei denen die Dispersion nicht bis zur Verbreiterung derselben fortgeführt ist, kann uns ferner über die wahren Emissionsvermögen und die damit zusammenhängenden Bewegungsprocesse nur sehr wenig lehren, höchstens so viel, dass an der einen Stelle des Spectrums im ganzen eine grössere Bewegungsenergie vorhanden ist, als an einer anderen. Dies gilt z. B. für die Untersuchungen von Hrn. Lagarde[1]) über die gesammte Helligkeit der Wasserstofflinien. Die Steigerung der Helligkeit in den einzelnen Linien bei stärkeren Entladungen kann ebensowohl durch eine Verbreiterung der Linien, also durch ein Hinzutreten neuer Schwingungen zu den ursprünglichen, wie durch eine Steigerung der wahren Helligkeit, also durch eine Vermehrung der Energie der vorhandenen Schwingungen, hervorgerufen werden.

Ermittelung des Leuchtenergieinhaltes.

34) Aus den gefundenen Werthen für die Energien in absolutem Maasse wollen wir versuchen, den Leuchtenergieinhalt L zu bestimmen, der die Leuchtbewegungen bedingt. Nach p. 192 ist $L = E_0 / b$, wo E_0 die in der Zeiteinheit ausgesandte Energie bezeichnet (dort steht statt E_0 i_0), falls der Zu-

1) H. Lagarde, Ann. de chim. et de phys. (6) 4. p. 248. 1885.

stand des Körpers während derselben der gleiche bleibt, wie am Anfang. E_0 ist bereits durch die im obigen mitgetheilten Messungen ermittelt. Wir müssen ferner die Grösse b kennen, welche die Schnelligkeit des Abklingens eines den lichterregenden Ursachen entzogenen Körpers bedingt.

Die Grösse b erhalten wir offenbar, wenn wir die Intensitäten J_t und J_0, denen die ausgesandten Energien proportional sind, zu einer Zeit Null und einer Zeit t kennen, nach der Gleichung:

$$J_t = J_0 e^{-bt} \quad \text{oder} \quad b = \log(J_0/J_t)/(t \log e).$$

Zu dieser Berechnung sind natürlich solche Erscheinungen nicht zu verwenden, bei denen wohl eine allmählich verminderte Lichtemission statthat, aber die Abnahme der Helligkeit nicht allein durch die Abnahme der Leuchtbewegungen bedingt ist, sondern die ausgestrahlte Leuchtenergie zum Theil wieder durch andere Processe ersetzt wird.

Dies findet statt bei einem infolge einer Temperaturerhöhung glühenden Körper, der sich durch Strahlung allmählich abkühlt. Denn bei seiner Abkühlung verlieren zwar zunächst die Molecüle durch Strahlung einen Theil der Energie ihrer schwingenden Bewegungen, sinkt aber die Energie der Leuchtbewegung unter den der betreffenden Temperatur entsprechenden Betrag, so wird bei den Zusammenstössen ein Theil derselben aus der Energie der translatorischen Bewegung wieder ersetzt.

Absorbirt ferner der Körper viel Licht, und ist die benutzte Schicht so dick, dass nicht seine sämmtlichen Molecüle nach aussen Strahlen aussenden können, so wird durch Leitung ein Theil der Energie der inneren heisseren, nicht strahlenden Schichten den äusseren, kälteren, durch Strahlung sich abkühlenden zugeführt. In diesen Fällen geht also nicht nur die in Form von Leuchtbewegungen enthaltene Energie verloren, sondern die gesammte Wärmemenge, die dem Körper durch Erwärmen von der Temperatur der Umgebung zu einer anderen höheren zugeführt worden war. Messungen der Abkühlungszeiten, die sich z. B. bei einer Glühlichtlampe von heller Weissgluth bis zur Dunkelheit zu 1,2 Secunden, bei einem weissglühenden 0,3 mm dicken Platindraht zu circa

8 Secunden ergaben, können wir daher nicht ohne weiteres zur Bestimmung unserer Grösse b verwenden.

Untersuchung der Balmain'schen Leuchtfarbe.

35) Processe, bei denen man eine Aussendung infolge der vorhandenen Leuchtbewegung allein, ohne solche secundäre Umstände, vermuthen könnte, sind die Phosphorescenzerscheinungen. Ich habe daher zunächst untersucht, wie weit diese Annahme bei den gewöhnlichen phosphorescirenden Körpern, z. B. den Schwefelcalciumverbindungen, mit den Versuchsresultaten über das Abklingen der Helligkeit übereinstimmt. Gleichzeitig wurde ermittelt, wie viel von der eingestrahlten Energie wieder als Licht ausgesandt wird.

Als phosphorescirende Substanz diente Balmain'sche Leuchtfarbe, welche dadurch in Plattenform gebracht wurde, dass man ihr Pulver mit wässeriger Gelatine anrührte und die Mischung auf Glasplatten, die mit einem Papierrand versehen waren, eintrocknen liess. Man erhielt so sehr schöne homogene, dünne Blättchen, die ausgezeichnet phosphorescirten.

Zu den Versuchen wurde folgende Anordnung getroffen. Die von einer Schuckert'schen Bogenlichtlampe L (Fig. 4) kommenden Strahlen fielen auf den Spalt S eines Spectralapparates, die Collimatorlinse C machte sie parallel, dann durchsetzten sie ein Prisma P und eine achromatische Linse A von 1 m Brennweite, welche auf einem zweiten Spalt S_1 ein reelles Spectrum entwarf (das Beobachtungsfernrohr war zur Seite gedreht). Aus diesem Spectrum wurde durch S_1 der besonders stark erregende Theil im Ultraviolett ausgeblendet. Die ihm entsprechenden Strahlen fielen dann auf eine unter 45° gegen den Gang der Strahlen geneigte Platte B von Balmain'scher Leuchtfarbe, die selbst auf einer Glasplatte G befestigt war. Aus dem nach allen Seiten ausgehenden Phosphorescenzlichte wurde durch eine kleine Oeffnung ω in einer Blende Q, die den durch S_1 einfallenden Strahlen parallel stand, ein Strahlenkegel ausgeschnitten, den eine Linse L_1 parallel machte. Das Objectiv O eines Zöllner'schen Astrophotometers erzeugte ein scharfes Bild der kleinen Blende, falls diese belichtet wurde. Hat man die Leuchtfarbe zum Phosphoresciren gebracht, so erscheint in dem

Gesichtsfelde des Photometers neben den in ihm erzeugten Vergleichssternen ein scharfes Bild der Blende. Letzteres wird mit ersteren durch das Colorimeter zunächst auf gleiche Farbe und dann bei den Messungen auf gleiche Helligkeit gebracht.

Nach Einstellung der übrigen Theile des Apparates wurde die Platte von Balmain'scher Leuchtfarbe, die lange Zeit im Dunkeln gelegen hatte und selbst im ganz dunklen Zimmer keine Spur von Leuchten mehr zeigte, bei dem Scheine einer nicht merklich erregenden kleinen Ableselampe an ihre Stelle gebracht. Das Licht der electrischen Lampe war durch einen unmittelbar vor die Sammellinse derselben gesetzten Schirm vollkommen abgeblendet. Während dann nach dem Schlag eines Secundenpendels ein Beobachter während einer bestimmten Zeit den Schirm von der Lampe fortnahm und dadurch auf die Leuchtfarbe eine bestimmte Lichtmenge fallen liess, sass der andere vor dem Photometer mit geschlossenen Augen. Sobald der Schirm wieder vorgeschoben war, stellte der letztere möglichst schnell das Photometer so ein, dass die Vergleichsterne und die Leuchtfarbe gleich hell erschienen. Die Zeit, zu der diese Einstellung vollendet war, wurde an einem Chronoskop abgelesen. Diese Einstellungen wurden zu Beginn der Versuche, wo die Helligkeit sich schnell änderte, in kleinen, später, wenn die Aenderungen in der Helligkeit langsam erfolgten, in grösseren Intervallen wiederholt. Um auch in den ersten Secunden nach dem Absperren des erregenden Lichtes die Helligkeit des Phosphorescenzlichtes möglichst genau ermitteln zu können, wurde die entsprechende Stellung des Nicols am Photometer durch Vorversuche angenähert aufgesucht und dann bei den definitiven Messungen nur die letzte feinste Einstellung schnell vorgenommen. Die Intensitäten i sind infolge der Wahl des Nullpunktes am Photometer (die Vergleichssterne sind für $\alpha = 0$ dunkel) proportional mit $\sin^2\alpha$; wir setzen $i = 10^3 \sin^2\alpha$.

Es wurde zunächst 1 Secunde belichtet; dann ergaben sich zu den Zeiten z folgende Winkelablesungen α an dem mit dem drehbaren Nicol verbundenen Kreise des Zöllner'schen Photometers:

Reihe I.

t	4″	20″	40″	1′ 8″	1′ 30″	3′	4′
α^0	9,6	5,0	3,7	3,2	2,5	1,8	1,8
i_1	27,8	7,6	4,2	3,1	1,9	1,0	1,0

Darauf wurde 3 Minuten belichtet. Es war:

Reihe II.

t	8″	15″	25″	40″	55″	1′ 10″	1′ 40	2′	3′	4′	5′
α^0	24,8	17,1	12,2	8,2	7,8	6,4	5,4	4,7	4,1	3,6	3,6
i_2	17,5	86,5	44,7	20,5	16,1	12,4	8,9	6,7	5,1	3,9	3,9

Diese Zahlen, sowie zahlreiche andere und eine graphische Darstellung der Intensitäten als Function der Zeit zeigen, dass der Abfall von einer bestimmten Helligkeit ab bei einem Blättchen von der Dauer der vorhergehenden Belichtung abhängt. Ist diese nur sehr kurz, etwa 1 Sec. gewesen, so ist der Abfall sehr viel schneller, als wenn die Belichtung längere Zeit angehalten hat, oder sehr intensiv gewesen ist. Bei der Reihe I mit kurzer Belichtung sinkt z. B. die Helligkeit von 27,8 bis 7,6 in 16 Secunden, bei der Reihe II mit langer Belichtung sinkt die Helligkeit von 20,5 bis 8,9 in 60 Secunden etc.

Bei einem *unveränderlichen* Körper, der zum Glühen erhitzt ist, etwa einem glühenden Platindraht, muss die Aenderung der Helligkeit, die von irgend einer Helligkeit J an beobachtet wird, unabhängig sein von der maximalen Helligkeit, die z. B. der Körper hatte, ehe er bei der Abkühlung durch die Helligkeit J hindurchgeht. Die Erscheinungen bei der Leuchtfarbe entsprechen also nicht einer einfachen Aussendung der vorhandenen Leuchtbewegung des Körpers. Wir können also Versuche an Balmain'scher Leuchtfarbe oder an analogen Körpern nicht zur Bestimmung der Grösse b verwenden.

Versuchen wir, diese Erscheinungen zu erklären, so können wir folgende Annahme machen.

Das auffallende Licht ruft chemische Modificationen in den phosphorescirenden Körpern hervor, die nachher wieder im umgekehrten Sinne durchlaufen werden und dabei eine Lichtentwickelung hervorrufen. Die zunächst an der Oberfläche chemisch veränderte Substanz würde diejenigen Strahlen, welche von der ursprünglichen Modification absorbirt werden, hindurch-

lassen und so immer tiefere Schichten der Wirkung derselben zugänglich machen, gerade ebenso wie z. B. bei dem Quecksilberjodid die gelbe Modification für andere Strahlen durchlässig ist, als die rothe und umgekehrt. Analoge Fälle finden sich bei den verschiedenen Modificationen des Phosphors und Selens etc.

In Bezug auf die chemischen Veränderungen dürfte die Anschauung wahrscheinlich sein, dass das Schwefelcalcium etc. in zwei Modificationen, einer stabilen und einer labilen *A* und *B*, bestehen kann[1]). Die Modification *A* wird durch Absorption gewisser Strahlen in die Modification *B* verwandelt, welche allmählich unter Lichtentwickelung sich in *A* zurückverwandelt; je mehr Molecüle *B* in der Volumeneinheit vorhanden sind, um so mehr verwandeln sich auch in der Zeiteinheit in *A*. Da mit stärkerer oder länger dauernder Belichtung die Helligkeit des Phosphorescenzlichtes steigt, so müssen dabei mehr Molecüle *A* in die Modification *B* übergeführt worden sein und nachher entsprechend mehr Molecüle *B* sich unter Lichtentwickelung zurückbilden. Der Abfall der Helligkeit muss also bei derselben Versuchsreihe zuerst schnell und dann immer langsamer erfolgen, indem die Zahl der noch vorhandenen Molecüle *B* immer kleiner und kleiner wird.

Da die Substanzen schon während der Belichtung phosphoresciren, so muss die Rückbildung auch während derselben vor sich gehen.

Bei andauernder constanter Belichtung bildet sich ein Grenzzustand aus, bei dem die Zahl der Molecüle der Modification *B*, die sich in *A* zurückverwandeln, gleich wird derjenigen, die neu aus *A* entstehen. So lange die Dauer der Belichtung kürzer ist als diejenige, bei der ein Grenzzustand erreicht ist, ruft eine Steigerung der Dauer eine Vermehrung der umgelagerten Molecüle hervor. Die durch die Umwandlung der Molecüle *B* in die Molecüle *A* bedingte Lichtentwickelung wird daher auch entsprechend länger anhalten.

---

1) Es ist nicht ausgeschlossen, ja wahrscheinlich, dass die Balmain'sche Leuchtfarbe aus einem Gemisch von Körpern besteht, denen je zwei Modificationen entsprechen. Die Betrachtungen bleiben dann dieselben.

Wir haben also einen ganz analogen Fall wie bei der Dissociation unter dem Einfluss der Wärme, die bei einem bestimmten Gleichgewichtszustand ein Ende zu erreichen *scheint*, das dadurch bedingt ist, dass die Zahl der zersetzten Molecüle gleich der Zahl der sich bildenden ist. Wie bei den phosphorescirenden Körpern eine zunehmende und abnehmende Lichtzufuhr wirkt, so wirkt in diesem Falle eine Temperaturerhöhung und eine Abkühlung. Wir können also die bei den Dissociationserscheinungen gültigen Schlüsse auf unsere Vorgänge übertragen.

Mit diesen theoretischen Erörterungen stimmen die Versuchsergebnisse überein und zwar zunächst der Verlauf der bei den Messungen erhaltenen Zahlen.

Ist etwa x die Menge der Modification B in der Volumeneinheit, so gilt die Gleichung:

$$-i = c\frac{dx}{dt} = -acx,$$

wo i die Helligkeit, a und c Constanten sind; c gibt an, eine wie grosse Helligkeit sich entwickelt, wenn in der Zeiteinheit die Menge 1 sich umwandelt, während a caeteris paribus die Schnelligkeit der Umwandlung bestimmt.

Durch Integration erhalten wir $x = Ce^{-at}$, wo C eine Integrationsconstante ist, welche der Anfangsintensität proportional ist. Sie selbst hängt davon ab, wie viel Molecüle A in B zur Zeit $t = 0$ überhaupt umgewandelt sind; dann wird:

$$-i = c\frac{dx}{dt} = -acCe^{-at},$$

die Helligkeit muss sich also nach einer Exponentialfunction ändern, was auch angenähert der Fall ist.

Die Grösse acC bedeutet die zur Zeit $t = 0$ vorhandene Helligkeit. Für zwei verschiedene Versuchsreihen ändert sich nur die Constante C, und nimmt etwa die Werthe C_1 und C_2 an. Das Verhältniss der Intensitäten i_1 und i_2 zu beliebigen gleichen Zeiten t ist also:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{C_1}{C_2}\frac{ac}{ac},$$

folglich gleich demjenigen zur Zeit Null, also constant.

Beobachten wir zu irgend einer Zeit bei zwei Versuchsreihen Helligkeiten, die sich wie $p:1$ verhalten, so verwandeln sich im ersteren Falle p-mal so viel Molecüle B in A, als im zweiten Falle. Dasselbe muss nach den obigen zu allen folgenden gleichen Zeiten der Fall sein. Die in zwei Versuchsreihen zu gleichen Zeiten beobachteten Helligkeiten i_1 und i_2 müssen also in der That stets in demselben Verhältnisse zu einander stehen.

Interpoliren wir aus den oben gegebenen Daten für die Zeiten t die Helligkeiten i_1 und i_2 in den Versuchsreihen I und II, so ergeben sich die in der folgenden Tabelle angegebenen Werthe von i_2/i_1.

t	4″	15″	25″	40″	1′
i_1	27,8	13,3	6,2	4,2	3,2
i_2	168	86,5	44,7	20,5	14,8
i_2/i_1	6,0	6,5	7,2	5,0	4,7

Das Verhältniss i_2/i_1 ist so constant, wie dies bei den immerhin schwierigen Beobachtungen zu erwarten ist. Während die Helligkeit auf $^1/_9$ des ursprünglichen Werthes sinkt, schwankt das Verhältniss i_2/i_1 zwischen 6,0, 7,2 und 4,7 hin und her. Wird die Helligkeit klein, so häufen sich die Schwierigkeiten der Beobachtung und damit die Unsicherheiten der Bestimmung.

Aus dieser Anschauung, dass die Umwandlung einer Modification B in eine andere A die Phosphorescenz liefert, erklärt sich auch, wie durch einige Strahlen des Spectrums zunächst die Phosphorescenz zwar lebhafter gemacht, aber ihre Dauer abgekürzt wird. Es sind offenbar die von der Modification B absorbirten Strahlen, welche dadurch, dass sie eben die Molecüle von B erregen, die Umwandlung derselben unter lebhafterer Lichtentwickelung beschleunigen.

Hierin liegt die Erklärung für folgende Erscheinung. Hr. H. Becquerel[1]) bestimmte einerseits die Wellenlängen $\lambda\, \lambda_1\, \lambda_2 \ldots$ derjenigen Strahlen im Violett, welche bei verschiedenen Schwefelverbindungen der Erdalkalimetalle, die ja analog zusammengesetzt sind, die Phosphorescenz erregten, und dann die Wellenlängen $\lambda'\, \lambda_1'\, \lambda_2' \ldots$ im Infraroth der-

1) H. Becquerel, Compt. rend. 96. p. 1853. 1883. Beibl. 7. p. 702.

jenigen, welche dieselbe verstärkten; dann war die Reihenfolge der λ und der λ' dieselbe, nur dass den Körpern, denen im Violett ein grösseres λ entsprach, ein kleineres λ' im Infraroth zukam. Die Modificationen $B_1 \ldots B_n$ werden jedenfalls bei den verschiedenen Körpern zu einander ähnliche Bezeichnungen haben wie die, aus denen sie entstanden sind $A_1 \ldots A_n$. Die Wellenlängen der Absorptionsstreifen der aus verschiedenen analogen Verbindungen sich bildenden Modificationen zeigen aber dieselbe Reihenfolge wie die Wellenlängen der Absorptionsstreifen der Ausgangssubstanzen. Daher müssen auch die Absorptionsstreifen der Modificationen A im Violett dieselbe Reihenfolge zeigen, wie die der Modificationen B im Infraroth.

Die Wirkung sehr kleiner Zusätze von Chromoxyd etc. auf die Helligkeit des Phosphorescenzlichtes kann man daraus erklären, dass diese gleichsam als Sensibilisatoren wirken. Sie nehmen die Strahlen auf, welche die Umwandlung der Modificationen bewirken und übertragen sie auf die mit ihnen zusammengelagerten Molecüle.

Auch andere Phosphorescenzerscheinungen dürften mit solchen molecularen Umlagerungen zusammenhängen, so die Triboluminescenz bei den von Hrn. Prof. Krafft[1]) dargestellten kohlenstoffreichen Ketonen, z. B. Pentadecylparatolylketon etc., die der Entdecker so gütig war, mir zur Untersuchung zu überlassen. Zerbricht oder reibt man diese Körper, so tritt eine ausnehmend starke Lichtentwickelung ein.

Bei der Triboluminescenz dieser Körper hat man es zunächst mit einer Phosphorescenz d. h. mit einem ziemlich langen Nachleuchten zu thun. Zerbricht man ein Stückchen derselben im Dunkeln und bewegt dasselbe schnell durch die Luft, so sieht man eine helle Lichtlinie von ziemlicher Länge. Die Ketone zeigen auch bei der Untersuchung im Phosphoroscop ein sehr helles Leuchten. Sie können ferner in zwei Modificationen auftreten, einer bei höheren Temperaturen und einer bei niederen stabilen. Unter dem Einfluss der Wärme, die durch Reibung erzeugt wird, resp. unter dem

1) Kraft, Chem. Ber. 21. p. 2265. 1888. Beibl. 13. p. 19.



Einfluss des Lichtes, bildet sich eine kleine Quantität der bei niederen Temperaturen labilen, bei höheren aber stabilen Modification, die sich dann, nachdem die modificirenden Einflüsse zu wirken aufgehört haben wieder in die stabile unter Lichtentwicklung umwandelt. Bringt aber eine solche Umwandlung das Leuchten hervor, so ist in diesen Körpern die Triboluminescenz eine Chemiluminescenz und ebenso die bei ihnen sich zeigende Phosphorescenz.

Interessant ist das Auftreten des Leuchtens hier, weil dabei ein wohl definirter Körper phosphorescirt und nicht ein Gemisch, wie bei den Schwefelcalciumverbindungen.

36. Anschliessend an diese Messungen habe ich das *Verhältniss der im Phosphorescenzlicht der Balmain'schen Leuchtfarbe ausgestrahlten Energie zu der eingestrahlten, das Phosphorescenzlicht erregenden Energie* zu bestimmen versucht. Beide Energien lassen sich durch die entsprechenden Helligkeiten messen, wenn man der verschiedenen physiologischen Wirkung der Farben Rechnung trägt. Bei der Leuchtfarbe konnte infolge der sehr ähnlichen Farbeneindrücke des erregenden und des erregten Lichtes eine Vergleichung beider mit dem auf ein und dieselbe Weise blau gefärbten Vergleichsstern des Zöllner'schen Photometers vorgenommen werden.

Die Messung, welche mit der § 35 beschriebenen Anordnung durchgeführt wurde, zerfiel in zwei Theile 1) Messung der eingestrahlten Energie und 2) Messung der ausgestrahlten Energie.

1) Die Helligkeit des einfallenden Lichtes ergab sich aus derjenigen des Bruchtheiles desselben, welcher nach Reflexion an einer ebenen Glasplatte G unter 45°, nachdem er durch eingeschaltete Rauchgläser hinlänglich und messbar geschwächt war, in das Photometer gelangte.

Von einer ebenen Glasplatte, die so dick ist, dass nur die Reflexion an der Vorderfläche in Betracht kommt, wird ein Bruchtheil x reflectirt, der sich nach der Fresnel'schen Formel (i ist der Einfallswinkel, r der Brechungswinkel) berechnet:

$$x = \frac{1}{2}\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{1}{2}\frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)}$$

Den Brechungsindex der Glasplatte n setzen wir gleich 1,5, den Einfallswinkel i gleich 45°, dann ist $x = 1/_{20}$, sodass von dem gesammten einfallenden Licht $1/_{20}$ in das Beobachtungsfernrohr gelangen würde. Die Schwächung durch die angewandten Rauchgläser belief sich auf $1/_{15000}$. In das Beobachtungsfernrohr kommt also nur $1/_{300000}$ der gesammten auf die Glasplatte fallenden Intensität. Ferner ist die physiologische Empfindlichkeit für den Spectralbezirk des Phosphorescenzlichtes etwa viermal grösser als für den des erregenden, weiter nach dem Violett gelegenen Lichtes.[1]) Die Helligkeit des Letzteren ist also in absoluter Energie viermal grösser als die des Phosphorescenzlichtes bei demselben Helligkeitseindrucke.

Die Ablesung an dem Photometer ergab für das erregende Licht $\alpha = 6{,}12^0$, die Helligkeit ist proportional $\sin^2 6{,}12^0 = 0{,}011$.

Die Helligkeit, also auch die Energie der erregenden Strahlen bezogen auf die Vergleichslampe in passender Färbung ist also proportional mit:

$$0{,}011 \times 300\,000 \times 4 = 13200.$$

Durch den Factor 4 wird der physiologischen Empfindlichkeit für beide Farbeneindrücke Rechnung getragen.

2) Nachdem ein Blättchen, das genau an Stelle der Oberfläche der Glasplatte gelegt war, eine Secunde belichtet war, erhielt man folgende Ablesungen für α' zu den Zeiten t, woraus sich die mit $10^3 \sin^2 \alpha'$ proportionalen Helligkeiten berechnen. Bei 0,3° lag der Schwellenwerth der Wahrnehmbarkeit.

t	6″	20″	46″	1′ 10″	2′	3′	4′	7′	9′	11′
α'	4,6	2,4	1,7	1,4	1,1	0,8	0,6	0,6	0,5	0,4
$10^3 \sin^2 \alpha'$	6,43	1,75	0,88	0,60	0,37	0,19	0,11	0,11	0,08	0,05

Um die gesammte ausgesandte und auf das Photometer fallende Helligkeit zu finden wurde eine Curve gezeichnet mit den Zeiten als Abscissen und den beobachteten Helligkeitswerthen $10^3 \sin^2 \alpha'$ als Ordinaten. Die während der Belichtungszeit von einer Secunde ausgesandte Energie konnte vernachlässigt werden. Die von der Curve, der Anfangs-

1) Vgl. H. Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 154. 1888.

coordinate und der Abscissenaxe umschlossene Fläche, dividirt durch 10^3, gab die gesammte ausgestrahlte Helligkeit.

Auf diese Weise ergab sich, dass, wenn die gesammte Lichtentwickelung auf 1 Secunde zusammengedrängt wäre und während derselben constant anhielte, dieselbe in Bezug auf die Vergleichslampe 1,7 betragen würde.

Es handelt sich nun darum, aus der beobachteten Helligkeit, welche der Energie der Strahlen, die in einer bestimmten Richtung, nämlich nach dem Fernrohr hin, ausgesandt werden, entspricht, die gesammte erregte Helligkeit zu ermitteln, die ja der Energie der nach allen Richtungen ausgesandten Strahlen entspricht.

In der Fig. 5 sei s der Spalt, durch welchen das Licht auf die Platte aus Balmain'scher Leuchtfarbe B einfällt, ω die Oeffnung der öfters erwähnten Blende, O die Oeffnung des Objectivs, e die Entfernung desselben von ω, ε die Entfernung der Platte B von ω. Der Abstand von B und ω, sowie die Breite des Spaltes waren so gewählt, dass sicher nach allen Punkten des Objectivs O Strahlen von der phosphorescirenden Fläche gelangten. Um dies nachzuweisen, verschob man einen schmalen Spiegelglasstreifen σ, der um 45^0 gegen e geneigt war, vor dem Objectiv O und überzeugte sich, dass das von demselben in der Richtung des Pfeiles reflectirte Bild des Diaphragmas ebenso hell erschien, mochte der Streifen in der Mitte oder am Rande des Objectives stehen.

Bei der Einstellung der Balmain'schen Platte auf 45^0 compensirt sich die Verminderung der Erregung jeder einzelnen Stelle derselben infolge ihrer Neigung gegen die erregenden Strahlen durch die vermehrte Grösse der ausstrahlenden Fläche infolge der gleichgrossen Neigung gegen die zum Objectiv gehenden Strahlen, falls wir voraussetzen, dass die strahlende Substanz für das Phosphorescenzlicht vollkommen durchlässig ist.

Der durch einen Punkt der Oeffnung des Diaphragmas ω als Spitze und das Objectiv O als Basis gelegte Kegel schneidet aus der Oberfläche der Balmain'schen Leuchtfarbe ein Stück β und aus der Projection derselben auf die zur Axe des Kegels senkrechte Ebene ein Stück $\mu = O\,\varepsilon^2/e^2$ aus, welches an Stelle der in das Objectiv ihre Strahlen sendenden Fläche β zu setzen ist.

In unserem speciellen Falle ist der Radius des Objectivs $O = 19$ mm, $e = 180$ mm, $\varepsilon = 6$ mm, also ist:

$$\mu = \frac{6^2 . \pi . (19)^2}{(180)^2} = 1{,}26 \text{ qmm.}$$

Der Radius der Oeffnung der Blende ω ist 0,15 mm, also der Querschnitt derselben $\omega = \pi . (0{,}15)^2 = 0{,}0706$ qmm.

Wäre die Fläche B eine einfach spiegelnde, wie bei den Versuchen ad 1, so würde, da die Strahlen von s aus parallel einfallen, nur ein paralleles Strahlenbündel vom Querschnitt ω in der Richtung der Axe in das Objectiv gelangen. Da aber die Fläche B selbst leuchtend ist, so kommen nun durch ω auf das Objectiv Strahlen von der ganzen Fläche β; somit ist das Verhältniss der in beiden Fällen strahlenden Flächen (statt β ist nach dem Obigen die Projection μ in Rechnung zu setzen) μ/ω.

Von den von jedem Punkt der Fläche B nach allen Richtungen gehenden Strahlen gelangen nur die durch die Oeffnung ω gehenden auf das Objectiv. Die beobachtete Helligkeit ist also:

$$\frac{\omega}{4 \pi \varepsilon^2} = \frac{1}{6400} \text{ der Gesammtstrahlung,}$$

d. h. sie verhält sich zu derselben wie der Querschnitt ω zu der Oberfläche der Kugel mit dem Radius ε.

Die beobachtete Helligkeit des Phosphorescenzlichts war 1,7, also ist die gesammte:

$$T = 1{,}7 . 6400 = 10880.$$

Würde von der ganzen Fläche β Licht auch im Fall der spiegelnden Reflexion in das Objectiv gelangen, so würde die Helligkeit μ/ω mal grösser sein, und eine dieser letzteren Helligkeit entsprechende Lichtmenge erregt auch das Phosphorescenzlicht.

Wir hatten eine Helligkeit des erregenden Lichtes von 13200 Einheiten beobachtet; die Lichtmenge R, welche wirklich die Fläche β erregt hat, ist aber:

$$R = (1{,}26/0{,}0706) . 13200 = 235000.$$

Von den einfallenden Energien R waren also in ausgestrahlte verwandelt worden:

$$T/R = 10880/235000 = 0{,}046,$$

oder rund $^1/_{22}$ der gesammten auffallenden Energie ist in ausgesandtes Licht verwandelt.

Dabei ist aber erstens vorausgesetzt, dass die phosphorescirende Substanz für die von ihr ausgehende Strahlung durchlässig ist, und dass ferner das gesammte auffallende Licht in dieselbe eindringt, während doch ein Theil diffus reflectirt wird. Dadurch wird das Verhältniss T/R grösser.

Ein ziemlich grosser Theil der Energie des auffallenden, Phosphorescenz erregenden Lichtes ist also in Energie des ausgesandten Lichtes umgesetzt, der übrige ist entweder in Form von Wärme absorbirt worden oder in den bei der Umlagerung auftretenden Bewegungen nicht wieder als Licht zum Vorschein gekommen.

Eine Durchführung der Rechnung unter Ersetzung der bei der Ableitung auftretenden Ebenen durch Kugeloberflächen etc., wäre bei den sonstigen Fehlerquellen zwecklos.

Methoden zur Bestimmung der Grösse b.

37) Während die Phosphorescenzerscheinungen an Balmain'scher Leuchtfarbe bei der Bestimmung von b zu keinem Resultate führen können, so gibt eine Reihe von anderen Erscheinungen ein Urtheil über die Grösse von b unter verschiedenen Bedingungen. Die dabei zunächst zu erlangenden Resultate sind im Folgenden aufgeführt. Der stets am Ende jeder Betrachtung stehende Werth von b ist abgerundet, da es sich doch nur um die Grössenordnung desselben handeln kann. Wir benutzen die Gleichung (p. 221):

$$b = \log\left(\frac{J_0}{J_t}\right) \Big/ (t \log e).$$

a) Aus den Beobachtungen über die Interferenzstreifen bei hohen Gangunterschieden von Michelson und Morley[1]) sind beim Natrium noch nach 200000 Wellenlängen Gangunterschied Streifen sichtbar, wir können also schliessen, dass nach der Zeit, die der Ausführung von 200000 Schwingungen für das Natriumlicht entspricht, die Energie noch nicht in den schwingenden Molecülen auf $^1/_2$ gesunken ist; denn sonst wäre der Intensitätsunterschied in den beiden interferirenden

1) Michelson u. Ed. Morley, Sill. Journ. (3) **34.** p. 421. 1887; Beibl. **12.** p. 477. 1888.

Strahlenbündeln, die am Anfang und am Ende dieser Zeit ausgesandt sind, zu gross, als dass noch deutliche Interferenzen zu Stande kommen könnten. Dass eine grosse Anzahl von Schwingungen ungestört und ohne grosse Intensitätsabnahme stattfindet, beweist auch das Auftreten scharfer Spectrallinien, indem die dieselben erregenden Schwingungen nur auf den freien Wegstrecken zwischen zwei Zusammenstössen stattfinden können, denn solange die schwingenden Molecüle sich in ihren gegenseitigen Wirkungssphären befinden, werden unregelmässige Schwingungen erzeugt. Aus den Versuchen von Hrn. Ebert[1]) folgt ja, dass auf die Verbreiterung der Linien fast allein die Zunahme der Zahl leuchtender Theilchen in der Volumeneinheit von Einfluss ist, ein deutliches Zeichen dafür, dass durch die Zusammenstösse gleichartiger Theilchen die Schwingungsformen complicirter werden.

Setzen wir dann die Wellenlänge des Natriums gleich $0{,}0_3 6$ mm, die Schwingungsdauer zu $1/(5.10^{14})$ Secunden, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$J_t = \tfrac{1}{2} J_0 = J_0 e^{-b \frac{200\,000}{5.10^{14}}} = J_0 e^{-4.10^{-10} b}, \quad \text{also:} \quad b = 1{,}74.10^9.$$

Der wirkliche Werth ist aber jedenfalls kleiner, indem wohl mehr als 200 000 Schwingungen ungestört erfolgen.

b) Hr. Feddersen[2]) hat im rotirenden Spiegel oscillatorische Entladungen beobachtet, die durch ganz dunkle Zwischenräume getrennt waren. Die Dauer der Oscillationen betrug 100.10^{-7} Sec. Der dunkle Zwischenraum, welcher dem Abfall von einer hohen Intensität bis zu sehr kleiner Intensität, sagen wir etwa bis $^1/_{10000}$ des Anfangswerthes entsprach, betrug etwa $^1/_{10}$ der Oscillationsdauer, also 10^{-6} Sec.

Demnach ist:

$$J_t = \frac{J_0}{10000} = J_0 e^{-b.10^{-6}}, \quad b = 10^7;$$

es ist aber wahrscheinlich grösser.

c) Electrische Entladungen in Geissler'schen Röhren erscheinen im rotirenden Spiegel oft so nahe aneinander, dass sie sich in $^1/_{10000}$ Secunde folgen, und sind doch von absolut dunklen Zwischenräumen getrennt. Wir werden hier

1) H. Ebert, Wied. Ann. **34**. p. 85. 1888.
2) W. Feddersen, Pogg. Ann. **116**. p. 132. 1862.

etwa annehmen können, dass während $^1/_{100000}$ Secunde die Helligkeit auf mindestens $^1/_{10}$ gesunken ist und erhalten dann:

$$J_t = \frac{J_0}{10} = J_0 e^{-b\,10^{-5}}, \qquad b = 2{,}3 \times 10^5.$$

d) Im Phosphoroskop leuchten fluorescirende Flüssigkeiten schon nach $^1/_{4000}$ Sec. nicht mehr. Wir werden hier also etwa setzen können:

$$J_t = \frac{J_0}{100} = J_0 e^{-b\,10^{-4}} \text{ oder } b = 5 \,.\, 10^4.$$

b ist aber sicher grösser. Genauer lässt sich *b* hierbei noch nicht ermitteln, da wir noch keine phosphorescirenden Flüssigkeiten kennen, also für *t* nur einen oberen Grenzwerth einsetzen können. Indess lässt sich die Grösse *b* jedenfalls auch für reine Lösungen fluorescirender Körper etc. in folgender Weise bestimmen. Man ermittelt dieselbe für Lösungen irgend einer fluoresirenden Substanz, Eosin, in fester Gelatine, und dann für solche, die immer grössere Quantitäten Glycerin oder Wasser enthalten, die ja, wie ich nachgewiesen, deutlich nachleuchten. Durch eine Extrapolation ergibt sich der Werth für eine Eosinlösung in Glycerin ohne Gelatinezusatz. Da im Winter auf die Räume des hiesigen Instituts kaum Sonnenstrahlen fallen, wie es zu diesen Messungen erforderlich ist, kann ich über numerische Ergebnisse erst später bei der Fortsetzung der Untersuchungen über Fluorescenz und Phosphorescenz berichten.

Die bei fluorescirenden Körpern beobachteten Interferenzen mit grossen Gangunterschieden lassen sich nicht wie die analoge Erscheinung bei den Gasen zur Bestimmung von *b* heranziehen. Bei den Gasen wird bei jedem Zusammenstoss die Leuchtbewegung erregt und klingt auf der freien Weglänge ab, bei den dauernd belichteten Körpern wird aber stets ein Theil der ausgestrahlten Leuchtenergie durch die auffallenden Lichtschwingungen wieder ersetzt.

e) Aus Bestimmungen an festen phosphorescirenden Körpern, wie Urannitrat, ergibt sich *b* zu ca. 10^3. Wir werden dies in Abschnitt 41 ausführlicher behandeln. Werthe von derselben Grössenordnung folgen auch aus Beobachtungen an anderen phosphorescirenden Körpern, bei denen keine chemischen Umsetzungen anzunehmen sind.

f) Aus der Zeit, die nöthig war, damit ein hellweiss glühender Platindraht von 0,26 mm Dicke bis zur Dunkelheit abklang, von 8 Sec., würde sich etwa:

$$b = 100 \text{ berechnen.}$$

Die der Berechnung von b zu Grunde gelegte Zeit ist sicher zu gross, da ein Theil der ausgestrahlten Leuchtenergie stets wieder durch die translatorischen Bewegungen ersetzt wird. Der Werth von b ist also jedenfalls grösser.

Auswerthung des Leuchtenergieinhaltes.

38) Für den Leuchtenergieinhalt L ergeben sich nun folgende Werthe in Grammcalorien nach der Gleichung $L = E_0/b$, wobei sich E_0 auf die Gewichtseinheit bezieht.

Wir hatten (Nr. 26 und 21) gefunden für:

Natrium $E_0 = 3{,}2 \, . \, 10^3$
Platin $E_0 = 2{,}2 \, . \, 10^4$

Setzen wir zunächst bei beiden Substanzen:

$$b = 10^8,$$

dann ist der Leuchtenergieinhalt bei:

Natrium $L = 3{,}2 \, . \, 10^{-5}$ Grammcalorien
Platin $L = 2{,}2 \, . \, 10^{-4}$ „

Setzen wir bei Platin $b = 10^3$, was der Wahrheit näher kommen düfte, da wir es hier mit einem festen Körper zu thun haben, so ist der Leuchtenergieinhalt bei letzteren:

$$L = 22 \text{ Grammcalorien.}$$

Diese Zahlen stellen also in calorischem Maasse, wie oben näher ausgeführt, die wirkliche kinetische Energie der intramolecularen, die Lichtemission veranlassenden Bewegungen unter den obwaltenden Bedingungen des Leuchtens dar; wir erhalten so zum ersten Male einen sicheren Einblick in die Grössenordnung der Energien dieser Bewegungen und werden dadurch in den Stand gesetzt, auch über diese selbst bestimmtere Vorstellungen zu gewinnen.

Nachweis, dass die materiellen Molecüle Träger des Leuchtenergieinhaltes sind. Anwendung auf die Spectra.

39) Wir untersuchen jetzt, ob die Aetherhüllen der Molecüle oder deren materielle Theile die Bewegungen ausführen, die den Leuchtenergieinhalt bestimmen.



Der Leuchtenergieinhalt wird im Laufe der Zeit als Licht ausgesandt. Er ist schon ursprünglich in Form von Schwingungen vorhanden, deren maximale lebendige Kraft gerade gleich diesem Energieinhalt ist. Die Annahme, dass er zunächst als potentielle Energie vorhanden ist, bedingt durch Umlagerungen in den Atomen und Molecülen, dürfte besonders bei den einatomigen Gasen auf sehr grosse Schwierigkeiten stossen.

Bezeichnen wir mit v die Geschwindigkeit, mit der die schwingenden Theilchen durch die Gleichgewichtslage gehen, mit a die Amplitude, mit T die Schwingungsdauer, so ergibt sich bekanntlich v aus dem Maximalwerth von:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt}\left(a \sin 2\pi \frac{t}{T}\right) = \frac{2\pi a}{T} \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

$$\text{d. h. es ist } v = \frac{2\pi a}{T}.$$

Ist m die Masse des schwingenden Theilchens, so ist $\frac{1}{2} m v^2$ der Leuchtenergieinhalt derselben. Wir müssen den Maximalwerth von v in die Gleichung einführen und nicht etwa, wie dies zur Berechnung der Intensität geschieht, den Mittelwerth während einer Schwingung, gerade ebenso wie die durch die Schwingungen eines Pendels bedingte Energie bestimmt ist durch $\frac{1}{2} m v^2$, wo wieder v den Werth der Geschwindigkeit bedeutet, wenn das Pendel durch die Gleichgewichtslage geht. Es wird die gesammte durch die schwingende Bewegung bestimmte Energie allmählich ausgestrahlt, ganz unabhängig davon, dass dieselbe zu anderen Zeiten als derjenigen, wo das Theilchen durch die Ruhelage geht, sich aus potentieller und kinetischer zusammensetzt.

Ist ferner G das Gewicht der schwingenden Masse, die in einem Gramm des leuchtenden Körpers enthalten ist, γ die beschleunigende Kraft der Schwere, 430 das mechanische Aequivalent der Wärme, so muss sein:

$$430 \cdot \frac{E_0}{b} = \frac{1}{2} \frac{G v^2}{\gamma} = \frac{1}{2} \frac{G}{\gamma} \frac{2^2 \pi^2 a^2}{T^2}.$$

Wir setzen $\gamma = 10$ Meter, $T = 1/(\alpha . 10^{14})$, wo $\alpha . 10^{14}$ die Schwingungszahl des Aethers für den betreffenden Lichtstrahl bedeutet, dann wird:

$$a^2 = \frac{2 . 10 . 430}{2^2 . \pi^2 . 10^{28}} \frac{E_0}{\alpha^2 G . b} = \frac{1}{4{,}6 . 10^{25}} \frac{E_0}{\alpha^2 G b} \text{ (Meter)}^2.$$

In Bezug auf das Gewicht G der schwingenden Theilchen können wir zwei extreme Annahmen machen:

1) Wir nehmen an, es seien die materiellen Theilchen selbst, welche schwingen und dadurch die Lichtemission hervorrufen, dann wird $G = 1$.

2) Wir nehmen an, es oscillire der um die Molecüle befindliche Lichtäther. Das Gewicht des schwingenden Lichtäthers finden wir folgendermassen. Das Gewicht eines Wasserstoffmolecüles [1]) ist nach der kinetischen Gastheorie $15 . 10^{-23}$ g, das Volumen eines Wasserstoffmolecüles $4 . 10^{-25}$ ccm. Nun ist die Dichte des Lichtäthers in Bezug auf Wasser 10^{-17}, das Gewicht des in dem Volumen eines Wasserstoffmolecüles enthaltenen Aethers ist also von der Grössenordnung:

$$4 . 10^{-25} 10^{-17} = 4 . 10^{-42} \text{ Gramm};$$

es ist also das Gewicht desselben gleich $4 . 10^{-42} / (15 . 10^{-23})$, gleich $2{,}6 . 10^{-20}$ von dem des Wasserstoffmolecüles. Es ist also in diesem Falle $G = 2{,}6 . 10^{-20}$ g.

Dabei machen wir die für die Rechnung einfachsten Annahmen, dass der Lichtäther den ganzen von dem materiellen Molecül eingenommenen Raum erfüllt, und weiter, dass er in den Körpern dieselbe Dichte, wie im Vacuum besitzt. Würden wir die Dichte des Aethers entsprechend den Brechungsexponenten sich ändern oder nur eine die Körpermolecüle umhüllende Schicht bilden lassen, so würde dadurch die Grössenordnung der erhaltenen Werthe nicht verändert.

1) Schwingen die materiellen Theile, so ist:

$$a_K^2 = \frac{1}{4{,}6 . 10^{25}} \frac{E_0}{\alpha^2 b} \text{ (Meter)}^2,$$

2) Schwingen die Aethertheilchen, so ist:

$$a_A^2 = \frac{1}{4{,}6 . 10^{25}} \frac{E_0}{\alpha^2 b . 2{,}6 . 10^{-20}} \text{ (Meter)}^2 = \frac{1}{1{,}3 . 10^6} \frac{E_0}{\alpha^2 b} \text{ (Meter)}^2.$$

Wir wollen nun die Grössen a_K und a_A für das Natrium und das Platin berrechnen.

Für das *Natrium* ist:

$$E_0 = 3{,}2 . 10^3 \text{ g Cal.}, \quad b = 10^8, \quad \alpha = 5,$$

daraus folgt, wenn wir jetzt statt Meter Millimeter setzen:

---

1) In Bezug auf die Dimensionen, Gewichte etc. der Molecüle vrgl. R. Rühlmann, Mechanische Wärmetheorie 2. p. 245. 1885.

$$a_K = 1{,}7 \, . \, 10^{-13} \text{ mm},$$
$$a_A = 1{,}1 \, . \, 10^{-3} \text{ mm}.$$

Für das *Platin* erhalten wir, wenn wir etwa für b den Werth, wie er sich bei phosphorescirenden festen Körpern ergibt, zu Grunde legen, ferner annehmen, dass das Platin seine ganze Energie in Strahlen aussendet, die im Infraroth gelegen sind (bekanntlich fällt der grösste Theil der Strahlung dorthin), also setzen $E_0 = 2{,}2 . 10^4$, $b = 10^3$, $\alpha = 2$:

$$a_K = 3{,}5 \, . \, 10^{-10} \text{ mm},$$
$$a_A = 2{,}1 \, . \qquad \text{mm}.$$

Würden wir auch hier $b = 10^8$ setzen, so würde sein:

$$a_K = 1{,}1 \, . \, 10^{-12} \text{ mm},$$
$$a_A = 6{,}6 \, . \, 10^{-3} \text{ mm}.$$

Vergleichen wir jetzt die für die Amplituden a_K und a_A erhaltenen Werthe mit dem Durchmesser der Molecüle, für welche aus den Daten der kinetischen Gastheorie Grössen von der Ordnung 10^{-7} mm folgen, so ergibt sich folgendes:

Würde beim Platin der Leuchtenergieinhalt von Schwingungen des Lichtäthers herrühren, so müssten die Amplituden des Lichtäthers $^1/_{100}$ mm und mehr betragen, was ganz undenkbar ist, also muss der Leuchtenergieinhalt von Schwingungen der Körpermolecüle selbst herrühren.

Dasselbe gilt auch für das Natrium, denn auch hier müssten die Amplituden der Schwingungen der Aethertheilchen Grössen erreichen, die tausendmal grösser sind, als die Dimensionen der Molecüle.

Nehmen wir dagegen die Bewegungen des materiellen Molecüls als die Ursache des Lichtenergieinhaltes an, so würden die Verrückungen desselben in beiden Fällen nur kleine Bruchtheile des Durchmessers des Molecüls erreichen, was ungleich wahrscheinlicher ist.

Gewissermassen zur Controlle stellen wir die Frage, welchen Werth müsste b haben, damit bei Schwingungen der Aetheratmosphäre bei glühendem Platin die Amplitude gleich dem Durchmesser des Molecüls 10^{-10} Meter oder 10^{-7} Millimeter wäre.

Es ergibt sich aus der obigen Gleichung für a_A^2, wenn wir $a_A = 10^{-10}$ setzen, bei Platin:

$$\frac{1}{b} = \frac{(10^{-10})^2 . 1,3 . 10^6 . 2^2}{2,2 . 10^4} = 2,4 . 10^{-18}.$$

Ist wieder zur Zeit $t = 0$ die Intensität i_0, so ist:

$$i_t = i_0 e^{-bt}, \qquad \log \frac{i_t}{i_0} = -bt.$$

Ist:

$$i_t = \frac{1}{10} i_0, \qquad \text{so wird:} \qquad bt = 1,$$

$$t = \frac{1}{b} = 2,4 . 10^{-18} \text{ Secunden,}$$

also ist zur Zeit $t = 2,4 . 10^{-18}$ Sec. die Anfangsintensität auf $^1/_{10}$ gesunken.

Die Dauer der untersuchten Schwingungen war $\frac{1}{2} 10^{-14}$. Es würden also hier, während das Licht auf $^1/_{10}$ der Anfangsintensität gesunken ist, $2,4 . 10^{-18} / \frac{1}{2} 10^{-14}$ Schwingungen, d. h. nur etwa $^5/_{10000}$ Schwingungen ausgeführt worden sein, was ganz ungereimt ist.

Nach einer analogen Rechnung für Natrium würde für dieses:

$$\frac{1}{b} = \frac{(10^{-10})^2 1,3 . 10^6 . 5^2}{3,2 . 10^3} = 9 . 10^{-17}.$$

Die Helligkeit $^1/_{10}$ würde zu einer Zeit $9 . 10^{-17}$ Secunden erreicht sein. Die Dauer einer Schwingung ist beim Natrium $\frac{1}{5} 10^{-14}$ Secunden, also würde eine Abnahme der Helligkeit auf $^1/_{10}$ stattgefunden haben nach $9 . 10^{-17} / \frac{1}{5} 10^{-14}$ Schwingungen oder nach 4,5/100tel Schwingungen.

Sowohl für das Natrium wie für das Platin ergeben sich also nach der obigen Annahme ganz widersinnige Resultate.

Die beiden Betrachtungsweisen führen also zu demselben Resultat: *Der Leuchtenergieinhalt ist durch Schwingungen der materiellen Molecüle bedingt und nicht durch solche des Lichtäthers.*

Die Verschiedenartigkeit der Spectren bei verschiedenen Substanzen beruht also auf dem verschiedenen Bau der Körpermolecüle und nicht auf dem der sie umgebenden Aetherhüllen.

Bei den sich frei durch den Raum bewegenden leuchtenden *Atomen*, die Linienspectren liefern, können diese Schwingungen nur in gegenseitigen Lagenänderungen der ein materielles Atom zusammensetzenden Theile bestehen, welches somit kein absolut starres Gebilde sein kann; sie sind also ganz analog den Schwingungen einer deformirten Kugel. Durch

diesen Nachweis erhalten diejenigen theoretischen Betrachtungen einen sichereren Boden, welche die für jeden Körper besonderen Schwingungsbewegungen aus den für elastische Körper geltenden Gleichungen abzuleiten suchen.

Bei den unzersetzt leuchtenden *Verbindungen* (die selbst bei der grössten Dispersion nicht in Linien auflösbare Banden liefern, p. 220), sind es die Verrückungen der einzelnen ganzen Atome, die ein Molecül bilden, gegeneinander, die das Leuchten hervorrufen. Da die Amplituden so sehr klein gegen die Moleculardurchmesser sind, so können solche Schwingungen sehr wohl vorhanden sein, ohne dass die einzelnen Atome aus ihrem gegenseitigen Wirkungsbereich kommen, ohne dass also eine Zersetzung eintritt.

Aus dem eben entwickelten ergibt sich auch ohne weiteres, dass bei der ganz verschiedenen Art der die Schwingungen bedingenden Kräfte, welche bei den freien Atomen in Kräften von der Art der elastischen bestehen, bei den Molecülen in den zwischen den einzelnen Atomen vorhandenen Kräften die Spectren so durchaus verschiedene sein müssen.

Leuchtenergieinhalt und specifische Wärme einatomiger Gase.

40) Die Bestimmung des Leuchtenergieinhalts gibt uns auch ein Mittel an die Hand, eine sonst ganz räthselhafte Thatsache zu erklären. Aus den Versuchen der Herren Kundt und Warburg[1]) folgt, dass der Quecksilberdampf in Bezug auf seine specifische Wärme sich wie ein einatomiges Gas verhält, d. h. dass bei der Erwärmung die translatorische Geschwindigkeit der Molecüle allein gesteigert, aber keine innere Energie in jedem Atom erzeugt wird. Mit diesem Resultat steht in Widerspruch, dass das Quecksilber ein sehr schönes, helles Linienspectrum zeigt, welches doch jedenfalls von intramolecularen Bewegungen herrühren muss.

Da wir die Data zur Berechnung des Leuchtenergieinhaltes beim Quecksilber noch nicht kennen, so benutzen wir die Resultate für Natrium, um die Ursache dieses scheinbaren Widerspruches aufzufinden. Der Natriumdampf muss sich, wie

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 154. p. 353. 1875.



das Linienspectrum[1]) mit Sicherheit zeigt, bei der Temperatur der Flamme ebenfalls wie ein einatomiges Gas verhalten.

Setzen wir die Atomwärme des Natriumdampfes gleich der des Quecksilbers im dampfförmigen Zustande zu 3,0; so ist die specifische Wärme 0,13. Der Gesammtwärmeinhalt W, der einem Gramm Natriumdampf durch Erwärmen von der absoluten Nulltemperatur bis zu 1000° zugeführt wird, beträgt daher 0,13.1273

$$W = 165{,}5 \text{ Cal.}$$

der Leuchtenergieinhalt L ist aber nur:

$$L = 3{,}2 . 10^{-5} \text{ Cal.},$$

d. i.:

$$\frac{L}{W} = \text{ca. } 2 . 10^{-7}.$$

Der Leuchtenergieinhalt ist also ein ganz unverhältnissmässig kleiner Bruchtheil der gesammten Energie und kann bei den Beobachtungen der specifischen Wärme gar nicht in Frage kommen. Dies würde auch noch der Fall sein, wenn, wie es der Fall ist, auch im Infraroth vereinzelte Natriumlinien existiren.

Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn wir die Grössen W und L bei dem glühenden Platin vergleichen.

Setzen wir die mittlere specifische Wärme des Platins zwischen -273^0 C. und 1000° etwas kleiner als die zwischen 0° und 1000° (s. oben) zu 0,037 so ist:

$$W = 1273 . 0{,}037 = 47{,}1,$$

Für L hatten wir bei Platin zwei Werthe gefunden, $L = 2{,}3 . 10^{-4}$ und 23, daraus folgen die beiden Werthe:

$$\frac{L}{W} = 4{,}88 . 10^{-6} \quad \text{und} \quad \frac{L}{W} = 4{,}88 . 10^{-1}.$$

Die Leuchtenergie bildet auch hier im ersten Falle nur einen kleinen Bruchtheil der gesammten, im zweiten einen weit grösseren. Es ist ja auch nicht unmöglich, dass bei den festen Körpern die translatorischen Bewegungen der Schwerpunkte, die hier in Schwingungen um die Gleichgewichtslagen der Molecüle bestehen, zur Erzeugung von Lichtschwingungen Veranlassung geben. Dass die Schwerpunkte nicht sehr weit aus einer mittleren Gleichgewichts-

1) Vgl. H. v. Helmholtz in einer Arbeit von Moser, Pogg. Ann. **160.** p. 182. 1877 u. E. Wiedemann, Wied. Ann. **5.** p. 501. 1878.

lage sich verrücken können, folgt aus dem Auftreten von Interferenzen mit grossen Gangunterschieden bei den festen Körpern.[1])

Leuchtenergieinhalt photoluminescirender Körper.

41) Schon unter 37e ist auf die Möglichkeit einer exacteren Bestimmung der Grösse b für gewisse Fälle, z. B. beim Urannitrat, hingewiesen. Eine solche ist in der That an den photophosphorescirenden Körpern möglich.

Hier etwa diejenige Intensität als Anfangsintensität der Rechnungen zu Grunde zu legen, die der phosphorescirende Körper zu einer beliebigen Zeit besitzt, dürfte kaum rationell erscheinen, selbst wenn die Bedingungen für die Erregung genau bestimmt sind, da dieselbe von der Construction des gerade benutzten Phosphoroskopes, der Grösse der Oeffnungen, derjenigen der dunklen Zwischenräume etc. abhängt. Man muss vielmehr die Helligkeit bestimmen, welche der betreffende Körper bei dauernder Belichtung besitzen würde, ganz entsprechend der Helligkeit, die das gewöhnlich Fluorescenzlicht genannte Licht zeigt. Diese Helligkeit ist allein abhängig von der Fähigkeit des Körpers, einfallende Lichtschwingungen zur Erzeugung von Leuchtenergie zu benutzen und der Schnelligkeit des Abklingen.

Wir haben gesehen, dass die Helligkeit des Lichtes bei dauernder Belichtung den Werth:

$$i_f = \frac{AJ}{b},$$

annimmt, wo J die Helligkeit des einfallenden Lichtes, A eine von der Natur des Körpers abhängige Constante ist.

Die an einem Phosphoroskop von der früheren Construction[2]) wahrgenommene Helligkeit ist:

$$i_\delta = \frac{AJ}{b}(1 - e^{-b\mu})\frac{1 - e^{-b\tau}}{1 - e^{-b\tau} e^{-b\tau'}} e^{-b\delta}.$$

τ ist die Zeit, während deren der Körper belichtet ist,

1) E. Wiedemann, Verhandlungen der Physikal.-med. Societät in Erlangen. Juli 1887.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34.** p. 458. 1888.

τ' ist die Zeit, während deren er unbelichtet ist, δ die Zeit zwischen dem Aufhören der Belichtung und dem Beginn der Beobachtung, μ die Zeit, während deren der Körper beobachtet wird. Bei dem von mir benutzten Apparat war:

$$\tau = \delta, \quad \tau' = 3\delta, \quad \tau + \tau' = 4\delta, \quad \mu = \delta,$$

dann ist:

$$i_\delta = \frac{AJ}{b} \frac{(1 - e^{-b\delta})^2}{1 - e^{-4b\delta}} \cdot e^{-b\delta} = \frac{AJ}{b} f,$$

wo:

$$f = \frac{(1 - e^{-b\delta})^2}{(1 - e^{-4b\delta})} e^{-b\delta}$$

die von der Umdrehungsgeschwindigkeit abhängige Grösse darstellt.

Auf die Eigenschaften der Function f, die ein Maximum zeigt etc. werde ich später genauer eingehen. Der Verlauf derselben lässt ohne weiteres erkennen, wie mit abnehmender Umlaufsgeschwindigkeit, also mit zunehmenden δ, die Function f erst wächst, für einen Werth von $b\delta = 1{,}5$ etwa ein Maximum erreicht, um hierauf erst schnell und dann immer langsamer zu fallen. Je kleiner b ist, bei um so grösseren δ tritt das Maximum ein. Ist b sehr klein, d. h. findet das Abklingen sehr langsam statt, so erscheint die Helligkeit selbst bei grossen Aenderungen der Umdrehungsgeschwindigkeit kaum verändert. Auf die Existenz eines solchen Helligkeitsmaximum wird man auch durch eine einfache Ueberlegung über die Art der Lichterregung und der Lichtausgabe geführt.

Um zunächst b zu finden, ermittelt man bei einer Reihe verschiedener Umdrehungsgeschwindigkeiten, d. h. für verschiedene Werthe von δ, die Intensitäten i_δ. Aus den bei je zwei Messungen erhaltenen Werthen berechnet man b und daraus für einen bestimmten Werth von δ den Factor f. Durch Division dieses Werthes von f in den zugehörigen Werth von i_δ erhält man den Werth der Intensität des Fluorescenzlichts F: $i_f = AJ/b$.[1])

1) Durch Beobachtungen des Phosphorescenzlichtes bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten und eine Betrachtung, wie die eben durchgeführte, ist es überhaupt erst möglich, die Helligkeit des Fluorescenzlichtes von Krystallen etc. zu bestimmen. Während bei Flüssigkeiten

Die nachstehenden Versuche haben zunächst nur den Zweck, die Grössenordnung der auftretenden Grössen b klar zu legen. Weitere Resultate werde ich in der Fortsetzung der Untersuchung über Phosphorescenz und Fluorescenz mittheilen.

Die von dem phosphorescirenden Körper, der mit einer von einem kleinen Loche a durchbohrten Blende bedeckt ist (Fig. 6), divergent ausgehenden Strahlen macht die Linse L parallel, sie fallen dann auf das Prisma P und werden durch das Objectiv O eines Zöllner'schen Astrophotometers zu einem reellen Spectrum vereint.

Zu den Versuchen wurde ein 0,1 mm dickes Blättchen von Urannitrat verwendet, das durch die von einer Schuckert'schen Bogenlichtlampe kommenden, durch eine Linse concentrirten Strahlen belichtet wurde.

Für das specifische Gewicht der benutzten Urannitratkrystalle ergab sich aus einer Bestimmung in Benzol 2,5.

Aus den Versuchen am Phosphoroskop bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten, bei denen δ zwischen 0,0004 und 0,008 Secunden lag, ergab sich unter Zugrundelegung der obigen Formel:

$$b = 2 \, . \, 10^3,$$

eine Zahl, die der Grössenordnung nach mit dem von Becquerel gefundenen Werthe übereinstimmt.

Das Spectrum des Phosphorescenzlichtes fand ich übereinstimmend mit den Angaben anderer Forscher als aus einer Reihe von hellen Banden bestehend, die durch dunkle Zwischenräume getrennt waren. Der Vergleichsstern wurde grün

---

und bei Glasarten es wenigstens in einem sehr hohen Grade möglich ist, das erregende Licht durch Herstellung ebener Flächen nach solchen Richtungen zu reflectiren, dass es nicht in das Auge, resp. Photometer gelangt und nicht die Helligkeitsbestimmungen an dem meist nur schwachen Fluorescenzlicht erschwert, so ist dies bei kleinen Krystallen oder gar bei Pulvern nicht möglich. Dagegen liefern zwei Bestimmungen der Helligkeit bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten, wie gezeigt, ein vorzügliches Mittel, um wenigstens sehr angenähert die gesuchte Helligkeit zu finden. Das Ueberwiegen des diffus reflectirten Lichtes ist ja auch der Grund, warum viele Körper im Phosphoroskop sehr hell leuchten, während sie sonst nur bei sehr genauer Untersuchung eine Lichtemission erkennen lassen.

gefärbt und für die drei grünen Banden im Phosphorescenzlicht die Helligkeit bestimmt, als die Scheibe des Phosphoroskopes in einer Secunde 124 Umdrehungen machte. Für die Ablesungen α an dem Nicol des Zöllner'schen Photometers, wobei die Helligkeiten proportional $\sin^2\alpha$ sind, ergab sich für das grüne Band am Photometer $\alpha_1 = 19^0$, für das gelbgrüne $\alpha_2 = 16^0$, für das blaugrüne $\alpha_3 = 14^0$. Das rothe und blaue waren nur schwach und in ihrer Farbe zu sehr von dem Vergleichssterne verschieden, als dass eine Vergleichung möglich gewesen wäre.

Hierauf wurde das Urannitrat entfernt und vor das kleine Diaphragma die Amylacetatlampe gesetzt. Am Photometer wurde für die nämliche Stelle des Spectrums im Gelbgrün 45^0 abgelesen und zwar nachdem noch ein Blendglas eingeschaltet war, welches die Helligkeit auf $^1/_{34}$ schwächte.

Nun sehen wir aber die Vergleichslampe dauernd, das Phosphorescenzlicht dagegen nur während $^1/_4$ der Umdrehung. Die wirkliche Helligkeit des letzteren ist also viermal so gross als die beobachtete scheinbare. Für das gelbgrüne Band ist die Helligkeit F des Fluorescenzlichtes nach der früheren Ausführung, wenn f der oben erwähnte Factor ist und const. eine dem Photometer eigenthümliche Constante bedeutet:

$$F = \frac{4 \,.\, \sin^2 16 \,.\, \text{const.}}{f}.$$

Da die Scheibe in der Secunde 124 Umdrehungen machte und $^1/_{16}$ des Kreises von jeder Oeffnung bedeckt war, so ist $\delta = 1/2000$, ferner ist $b = 2 \,.\, 10^3$, daraus folgt $f = 0{,}15$, sodass:

$$F = 2 \,.\, 0 \text{ const.}$$

Die Helligkeit der Amylacetatlampe Y ist:

$$Y = 34 \,.\, \sin^2 45 \text{ const.} = 17 \text{ const.}$$

Es ist demnach im Gelbgrün die Helligkeit des Fluorescenzlichtes der vorliegenden Urannitratplatte unter den herrschenden Belichtungsverhältnissen:

$$\frac{F}{Y} = \frac{\text{const. } 2}{\text{const. } 17} = 0{,}12$$

mal so gross als das der Amylacetatlampe.

Im Spectrum des Phosphorescenzlichtes liegen die Streifen so vertheilt, dass sie etwa $^1/_4$ des gesammten Spectrums zwischen den Fraunhofer'schen Linien C und F bedecken. Sie sind aber nicht gleich hell. Trägt man der verschiedenen Helligkeit derselben Rechnung, so kann man mit ziemlich grosser Annäherung annehmen, dass sie $^1/_8$ eines Spectrums bedecken würden, das überall eine der grünen Linie entsprechende Helligkeit haben würde.

Demnach ist in dem Phosphorescenzlicht zwischen den Linien C und F $^1/_8 . 0{,}12 = 0{,}015$ von der Energie des Amylacetatlampenlichtes enthalten.

Wir können weiter mit hinlänglicher Genauigkeit für unsere Betrachtungen annehmen, dass die Helligkeitsvertheilung in dem benutzten Theile des Spectrums der Amylacetatlampe und des glühenden Platindrahtes dieselbe ist. Für letzteren ergibt sich aus Berechnungen, die den früher § 24 angestellten ganz analog sind, die Energiemenge zwischen C und F zu 0,016 der gesammten Energie.

Die Energie der Amylacetatlampe für einen Spectraltralbereich ist im sichtbaren Spectrum (p. 208):

$$E' = 0{,}13\,E,$$

wo E die von der Flächeneinheit (1 qcm) Platin ausgesandte Energie bedeutete. In dem Bereich zwischen C und F wird von dem Platin eine Energiemenge 0,016 . 4,7 g Cal. per Secunde ausgestrahlt, also ist in diesem Bereich:

$$E' = 0{,}13 . 0{,}016 . 4{,}7 = 0{,}0098 \text{ g Cal. per Sec.}$$

In dem Fluorescenzlicht, wie es von einem Urannitratblättchen, dessen Oberfläche gleich 1 qcm ist, nach allen Seiten ausgesandt werden würde, finden wir eine Energie:

$$F = 0{,}015\,E' = 1{,}47 . 10^{-4} \text{ g Cal. per Sec.}$$

Die Dicke des untersuchten Blättchens war 0,1 mm, sein specifisches Gewicht 2,5; die leuchtende Masse ist also pro Quadratcentimeter Oberfläche:

$$\frac{2{,}5}{100} = 2{,}5 . 10^{-2}\,\text{g}.$$

Also ist die von 1 g in einer Secunde ausgesandte Energiemenge:

$$J_0 = \frac{1{,}47 \cdot 10^{-4}}{2{,}5 \cdot 10^{-2}} = 5{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ g Calorien.}$$

Für die Grösse b hatten wir oben gefunden $2 \cdot 10^3$, so dass der Leuchtenergieinhalt pro Gramm unter den obwaltenden Verhältnissen wird, wenn wir als Anfangsintensität die in Energien gemessene $F = i_f$ nehmen:

$$L = \frac{J_0}{b} = \frac{5{,}9 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^3} = 2{,}9 \cdot 10^{-6} \text{ g Calorien.}$$

Der Grössenordnung nach stimmt dieser Energieinhalt einer reinen Luminescenzbewegung mit dem überein, welcher dem Natrium zukommt (p. 236), das in einer Bunsenflamme zum Leuchten gebracht ist.

Durch eine Erwärmung von der absoluten Nulltemperatur bis zu 0° C. würde 1 g Urannitrat, wenn wir seine specifische Wärme zu 0,5 annehmen, einen Wärmeinhalt von 137 g Calorien erhalten; dem gegenüber verschwindet der Leuchtenergieinhalt vollkommen.

Die weitere Discussion dieser und anderer Zahlen zeigt, dass die Luminescenztemperatur des untersuchten Urannitrats sehr hoch ist. Diese Betrachtungen, sowie eine genauere Feststellung der einzelnen Zahlenwerthe sollen späteren Mittheilungen vorbehalten bleiben.

Hrn. Dr. Ebert, der mich bei den eben mitgetheilten Untersuchungen sowohl bei den Messungen als auch den Berechnungen auf das liebenswürdigste unterstüzt hat, sage ich auch an dieser Stelle den besten Dank.

Erlangen, im December 1888.

II. *Die selective Reflexion der Metalle;* *von Heinrich Rubens.*

(Inauguraldissertation, für die Annalen bearbeitet vom Herrn Verfasser.)

(Hierzu Taf. IV.)

Das Reflexionsvermögen der Metalle ist bereits öfters Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen gewesen. Von ersteren sind hauptsächlich die metalloptischen Arbeiten von Cauchy[1]), Beer[2]), Eisenlohr[3]), Ketteler[4]) und in neuester Zeit die Untersuchungen von Voigt[5]) zu nennen. Die Annahmen, die diese Forscher ihren Theorien zu Grunde legen, sind theilweise verschieden, indessen ergeben ihre Entwickelungen Resultate, welche in allen experimentell wichtigen Fällen untereinander in Uebereinstimmung sind. Die optischen Eigenschaften der Metalle erweisen sich darin als vollkommen bestimmbar aus zwei Constanten, dem Hauptazimuth und Haupteinfallswinkel.

Durch experimentelle Ermittelung dieser beiden Grössen hat zuerst Jamin[6]) unter Zugrundelegung der Cauchy'schen Theorie das Reflexionsvermögen der Metalle bei normaler Incidenz für die verschiedenen Farben des Spectrums bestimmt und hieraus mit Hülfe der Newton'schen Farbentafel die Farbe der Metalle berechnet, welche mit der thatsächlich beobachteten in Uebereinstimmung gefunden wurde.

Directe Messungen des Reflexionsvermögens wurden später von De la Provostaye und P. Desains[7]) angestellt und dasselbe vorzüglich nach zwei Seiten hin, nämlich in seiner Abhängigkeit vom Incidenzwinkel und der Wellenlänge der auffallenden Strahlung geprüft. Die Untersuchung, welche für strahlende Wärme, also mit dem Melloni'schen

---

1) Cauchy, Compt. rend. **8.** p. 961. 1839.
2) Beer, Pogg. Ann. **92.** p. 402. 1854.
3) Eisenlohr, Pogg. Ann. **104.** p. 368. 1858.
4) Ketteler, Wied. Ann. **1.** 1877 u. **3.** 1878.
5) Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 104. 1884.
6) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) **22.** p. 311. 1848.
7) De la Provostaye et P. Desains, Ann. de chim. et de phys. (3) **30.** p. 276. 1850.

Thermomultiplicator ausgeführt wurde, ergab Resultate, welche mit der Theorie von Cauchy in Uebereinstimmung waren.

Aber während der eine Theil dieser Arbeit, welcher sich damit beschäftigt, das Reflexionsvermögen als Function des Einfallswinkels festzustellen, als eine befriedigende Antwort auf die gestellte Frage zu betrachten ist, leidet der zweite Theil unter den damals fast unüberwindlichen Schwierigkeiten einer thermoskopischen Untersuchung bei spectraler Zerlegung, welche den Verfassern die Nothwendigkeit auferlegten, ihre diesbezüglichen Untersuchungen auf zwei oder drei Stellen im Spectrum (grün, roth, ultraroth) zu beschränken.

Es ist in dem Folgenden der Versuch gemacht worden, mit Hülfe der modernen Hülfsmittel und neuer Methoden den Verlauf des Reflexionsvermögens als Function der Wellenlänge in genauerer Weise festzustellen.

I. Beschreibung der Methode.
(S. Fig. 1.)

Die gesammte von einem Linnemann'schen Brenner L ausgesandte Strahlung wurde durch Linsen auf den zu untersuchenden Spiegel S concentrirt und von da auf den Spalt eines Spectroskops reflectirt, dessen drehbarer Arm statt des Beobachtungsfernrohrs ein Bolometer B trug, welches auf die verschiedenen Wellenlängen λ eingestellt werden konnte. Die an dieser Stelle des Spectrums hervorgebrachte Erwärmung konnte also in Form eines Galvanometerausschlags gemessen werden.

Durch eine automatische Vorrichtung wurde alsdann die Lampe an die Stelle ihres virtuellen Spiegelbildes gebracht, der Spiegel entfernt und wiederum die Erwärmung gemessen. Das Verhältniss der beiden Ausschläge gibt dann das Reflexionsvermögen des betreffenden Spiegels für die Wellenlänge λ.

II. Beschreibung der Apparate.

1. Die automatische Verschiebung geschah mittelst der folgenden Vorrichtung (siehe Fig. 2):

Auf einem mit drei Stellschrauben versehenen Fuss war ein horizontaler, um eine verticale Axe drehbarer Arm AA

befestigt, welcher an seinem freien Ende den in eine Camera eingeschlossenen Linnemann'schen Brenner *L* und genau über der Axe ein horizontales Tischchen *T* trug, welches die Drehung des Armes mitmachte, aber beim Lösen der Schraube *C* auch selbständige Drehungen um seine verticale Axe ausführen konnte. Auf diesem Tischchen war in genau senkrechter Lage eine ebene, mit einem rechteckigen Diaphragma *D* versehene Platte *F* derart befestigt, dass die verticale Mittellinie des Diaphragmas mit der verlängerten Drehungsaxe des Apparats coincidirte. Der zu untersuchende Spiegel wurde mittels zweier Federn gegen das Diaphragma gepresst und konnte in einer Führung zur Seite geschoben werden. Die von dem Brenner ausgehenden Strahlen wurden durch ein auf dem drehbaren Arm bewegliches System *P* von zwei Sammellinsen vereinigt auf den Spiegel, bez. durch das Diaphragma hindurch gesandt. Eine genaue Regulirung der Bewegung des drehbaren Armes wurde durch einen in horizontaler Lage am Fusse des Apparats befestigten Metallspiegel *M* bewirkt, welcher an seinen Enden zwei grosse Schrauben *E* und E^1 trug, durch deren Drehung der Spielraum für den beweglichen Arm in beliebiger Weise begrenzt werden konnte.

Die Wirkungsweise des Apparats ist hiernach leicht verständlich. Wird der bewegliche Arm nach Entfernen des Spiegels gegen die Schraube *E* gelegt, so entsteht bei geeigneter Stellung des Linsensystems ein reelles Bild des weissglühenden Zirkonblättchens kurz hinter dem Diaphragma. Dreht man andererseits den Arm bis zu seiner Berührung mit der Schraube E^1, so kann nach Einsetzen des Spiegels durch passende Drehung der Schraube *E* oder des Tischchens an der gleichen Stelle des Raumes das reelle Bild des Zirkonblättchens im reflectirten Licht entworfen werden. Die Lage, die das Zirkonblättchen im ersten Falle einnahm, ist dann thatsächlich mit derjenigen identisch, an welcher sich nunmehr sein virtuelles Spiegelbild befindet.

Die Aufstellung des Apparats geschah in der Weise, dass das Diaphragma in etwa 5 cm Entfernung vom Spalt des Spectroskops nnd in gleiche Höhe mit diesem gebracht wurde. Die Stellung der Schrauben *E* und E^1, sowie des

Linsensystems L wurde dann so lange regulirt, bis in beiden Stellungen des Armes ein deutliches kreisförmiges Bild des Zirkonblättchens in der Spaltebene des Spectroskops entworfen wurde.

Die Einstellungen wurden als genügend erachtet, wenn in beiden Lagen des Armes der Spalt des Spectroskops mit dem verticalen Durchmesser des Bildes coincidirte. Nach je acht Wechselbeobachtungen, d. h. Messungen der directen und reflectirten Strahlung wurde die Einstellung erneuert, und es ergab sich, dass die hierbei vorkommenden Fehler nur in den seltensten Fällen eine Schwankung des Resultates um mehr als 2 Proc. zur Folge hatten.

2. Das Spectroskop war ein grosses Instrument der gewöhnlichen Construction. An Stelle des Collimators befand sich ein 0,85 mm breiter Spalt und eine Sammellinse von ca. 140 mm Brennweite. Das Prisma war aus schwerem Silicat-Flintglas ($d = 4,58$; $n_D = 1,71$) gearbeitet, ein Material, das für spectrobolometrische Zwecke die Vorzüge einer ziemlich weitgehenden Durchlässigkeit für ultrarothe Strahlen und einer äusserst starken Dispersion verbindet. Die Breite des reellen Spaltbildes im Spectrum betrug 2 mm, diejenige des sichtbaren Spectrums (B bis F) 37 mm, diejenige des unsichtbaren etwa 39 mm. Die Calibrirung des Prismas auf Wellenlängen wurde im sichtbaren Gebiet optisch, im unsichtbaren nach der Methode von Langley[1]) mit Hülfe eines Rowland'schen Gitters ausgeführt. Die nachfolgende Tabelle liefert die so gewonnenen Relationen zwischen den Wellenlängen λ und den Drehungen C des Bolometerarmes. Die angeführten Werthe von C sind Mittel aus je drei Einzelbeobachtungen, deren Abweichungen im Maximum 12 Minuten betrugen.

Tabelle I.

λ	Hervorgebracht durch	C	λ	Hervorgebracht durch	C	λ	Hervorgebracht durch	C
0,461 μ[2])	Sr	255,8°	0,671 μ	Li	252,5°	1,382 μ	(Sr'')	250,5°
0,535	Ta	254,05	0,921	(Sr')	251,45	1,767	(Na'')	250,0
0,598	Na	253,3	1,178	(Na')	250,85	2,012	(Li'')	249,8

1) Langley, Wied. Ann. **22.** p. 598. 1884, auch Phil. Mag. (5) **21.** p. 402. 1886.

2) 1 μ = 0,001 mm.

Es ist wegen der Kleinheit der Ausschläge nicht möglich gewesen, die Calibrirung für längere Wellen fortzusetzen. Es ist daher der weitere Verlauf der Dispersionscurve (siehe Figur 3) durch Extrapolation unter Voraussetzung einer linearen Fortsetzung angenommen und kann somit nur als Schätzung gelten. Diese hat allerdings in Anbetracht der von Langley für Flintglas und Steinsalz aufgestellten Curven einige Wahrscheinlichkeit für sich.

Mit Hülfe der so erhaltenen Dispersionscurve wurde mittelst Interpolation die folgende Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

λ	C	λ	C	λ	C
0,45 μ	256^0	0,70 μ	$252^1/_3{}^0$	1,40 μ	$250^1/_2{}^0$
0,50	$254^3/_4{}^0$	0,80	$251^5/_6$	1,65	$250^1/_6$
0,55	$253^3/_4$	0,90	$251^1/_2$	2,00	$249^5/_6$
0,60	$253^1/_6$	1,00	$251^1/_4$	2,50	$249^1/_3$
0,65	$252^2/_3$	1,15	$250^{11}/_{12}$	3,00	$248^{11}/_{12}$

Durch nochmalige spectrale Zerlegung einiger Streifen im sichtbaren Gebiet des Spectrums wurde die Reinheit desselben geprüft und als befriedigend erwiesen. Indessen ist in Anbetracht der mit abnehmender Dispersion zunehmenden Unreinheit des Spectrums und der immerhin beträchtlichen Oeffnung des Bolometers von 3,5 mm im äussersten Ultraroth von einer genauen Angabe der Wellenlänge Abstand genommen und in den folgenden Tabellen die Angaben:

$\lambda = 2{,}5\,\mu$ ersetzt durch: λ zwischen $2{,}3\,\mu$ und $2{,}7\,\mu$

$\lambda = 3{,}0\,\mu$ ersetzt durch: λ zwischen $2{,}7\,\mu$ und $3{,}2\,\mu$.

3. Als Wärmequelle wurde nach vielfachen Versuchen der Linnemann'sche Zirkonbrenner gewählt, welcher bei geeigneter Behandlung neben einer bedeutenden Leuchtkraft den Vorzug vollkommen befriedigender Constanz besitzt. Dabei kann innerhalb ziemlich beträchtlicher Grenzen die Leuchtkraft variirt werden, ohne dass die Constanz darunter leidet. Es wurde deswegen nur für die brechbarsten Gebiete des sichtbaren Spectrums die volle, für das übrige eine etwas verminderte Leuchtkraft in Anspruch genommen.

In der nächsten Tabelle ist die Intensitätsvertheilung innerhalb des durch den Linnemann'schen Brenner und

das Prisma entworfenen Spectrums dargestellt. Es bedeutet darin λ die Wellenlänge, a den direct abgelesenen Ausschlag in Scalentheilen, tg α die Tangente des Neigungswinkels der Dispersionscurve gegen die x-Axe an der betreffenden Stelle. Es ist somit $b = a . \text{tg}\, \alpha$ die Energie der Strahlung im Normalspectrum und würde die wahre Energievertheilung im Zirkonbrenner wiedergeben, wenn nicht Absorptionen innerhalb des Apparates erfolgten. Dieser Umstand beschränkt die diesbezügliche Gültigkeit jener Zahlen bis etwa $\lambda = 2{,}5\,\mu$. Ihr Verlauf ist indessen für die vorliegende Untersuchung nur von nebensächlichem Interesse.

Tabelle III.

λ	a	tg α	b	λ	a	tg α	b
0,45 μ	21	8,6	190	1,00 μ	2300	0,65	1500
0,50	43	5,4	230	1,15	3400	0,5	1700
0,55	140	3,9	560	1,40	5400	0,32	1780
0,60	270	2,8	770	1,65	6800	0,26	1640
0,65	400	2,1	820	2,00	5900	0,23	1360
0,70	630	1,5	950	2,3 bis 2,7	3400	0,22	680
0,80	1120	1,0	1120	2,7 „ 3,2	1500	0,22	270
0,90	1580	0,8	1260	3,2 „ 3,8	280	0,21	59

Ein besseres Bild vom Verlauf der Grössen a und b als Functionen von λ gewähren die in Fig. IV entworfenen Curven. In Bezug auf die Lage der Maxima ergibt sich naturgemäss hierbei Aehnliches, wie es bereits von Langley im Normal- und Dispersionsspectrum der Sonne und anderer Lichtquellen beobachtet wurde. Die Stelle grösster Intensität erscheint im Dispersionsspectrum bei etwa 1,7 bis 1,8 μ, im Normalspectrum bei etwa 1,3 bis 1,4 μ, also wesentlich verschoben nach Seite der kürzeren Wellen. Die Lage der Maxima ist übrigens, je nach der Leuchtkraft, welche man dem Brenner zumuthet, beträchtlichen Schwankungen ausgesetzt (etwa $\pm 0{,}1\,\mu$).

Durch Einschalten gefärbter Glasplatten in den Gang der Lichtstrahlen wurden die Ausschläge in allen Gebieten des Spectrums auf etwa 300 Scalentheile reducirt.

4. Das Bolometer war im wesentlichen nach den Angaben von Angström[1]) construirt. In ein doppelwandiges

1) Ångström, Wied. Ann. 26. p. 256. 1885.

Blechkästchen (*A*, Fig. 5) von schmaler, parallelepipedischer Gestalt wurde ein vorn mit einer spaltförmigen Oeffnung *B* versehenes Holzgestell *C* eingepasst, welches ein Brettchen *D* mit den beiden Vergleichswiderständen *E* und E^1 trug. Die Oeffnung *B* befand sich genau vor einem der beiden Widerstände (*E*) und war gegen den anderen durch eine Längswand *F* abgesperrt, die sich durch das ganze Kästchen in verticaler Lage hinzog. Als Material für die Bolometerwiderstände bewährte sich ein ca. 0 01 mm dickes Stanniol vortrefflich. Bei einiger Uebung gelang es, zwei vollkommen gleiche Widerstandsgitter von 5,2 Ohm herzustellen, deren jedes auf einer Fläche von 35 mm Länge und 3,5 mm Breite sieben etwa $^1/_3$ mm breite, seitlich voneinander isolirte Stanniolstreifen enthielt. Die Widerstände wurden mittelst Schellack auf das Holzrähmchen aufgeklebt und auf beiden Seiten mit einer Terpentinölflamme stark berusst. Um auch die zwischen den Streifen durchfallenden Strahlen an der Erwärmung theilnehmen zu lassen, wurde in etwa 4 mm Entfernung hinter den Widerständen ein stark reflectirender Planspiegel[1]) angebracht.

5. Als Stromquelle wurden 2 Daniell'sche Elemente benutzt und die Stromintensität durch einen Rheostaten auf etwa 0,2 Amp. normirt.

6. Das Galvanometer (von Siemens und Halske) besass zwei astatische Glockenmagnete und war auf eine Schwingungsdauer von 4 bis 5 Secunden astasirt. Seine vier Rollen von je 20 Einheiten waren nebeneinander geschaltet, sodass sein Gesammtwiderstand 5 Einheiten betrug. Die Wheatstone'sche Brücke war somit in ihrer maximalen Empfindlichkeit, wenn zu beiden Seiten des Messdrahtes[2]) Widerstände von 5 Einheiten eingeschaltet wurden. Bei dieser Schaltung entsprach 1 Scalentheil Ausschlag einer Temperaturerhöhung des belichteten Widerstandes von ca. $0{,}0_3 2$ Centigrad. Dass diese Empfindlichkeit von

1) Bei der Herstellung der in Fig. 4 gegebenen Intensitätscurven wurde der Spiegel seiner Selectivreflexion wegen entfernt.

2) Es ist für feinere Messungen unbedingt erforderlich, einen solchen mit Quecksilbercontact zu nehmen.

Langley[1]) um das Zwanzigfache übertroffen wurde, ist auf Rechnung seines über 30 mal empfindlicheren Galvanometers zu setzen. Als Maass der Empfindlichkeit des angewandten Thermoskops mag der Umstand angesehen werden, dass ein Argandbrenner mittlerer Grösse in 1 m Entfernung einen Ausschlag von ca. 60 Scalentheilen hervorbrachte.

Wurde der Bolometerwiderstand belichtet, was durch Aufziehen einer in den Strahlengang eingeschalteten Klappvorrichtung mit Schnurlauf geschah, so setzte sich der Spiegel sofort in rasche Bewegung, erreichte bald ein Maximum der Elongation, beschrieb eine rückläufige Bewegung um etwa 5 Proc. des Gesammtbetrags und näherte sich dann langsam und stetig dem endgültigen Ausschlag. Beim Herablassen der Klappe kehrte der Spiegel nach einer einzigen Schwankung in die Ruhelage zurück. Es wurde bei allen folgenden Messungen nur das erste Maximum der Elongation abgelesen und sofort die Klappe herabgelassen. Es wurde hierdurch ermöglicht, eine symmetrische Versuchsreihe von acht Wechselbeobachtungen in 5 Minuten herzustellen, einem Zeitraum, innerhalb dessen sich die Intensität der Wärmequelle kaum um einen messbaren Betrag änderte.

III. Prüfung der Methode.

1. Da die bei den Beobachtungen abgelesenen Galvanometerausschläge theoretisch in sehr complicirter Weise von der Energie der Strahlung abhängen, erschien es nothwendig, den experimentellen Beweis ihrer Proportionalität mit dieser zu erbringen.

Der Beweis lässt sich in drei Gruppen gliedern.

a) Es ist erstens nachzuweisen, dass die Ausschläge proportional der Stromintensität sind, d. h. dass der $k$fachen Stromintensität, unabhängig von ihrer absoluten Grösse, auch der $k$fache Ausschlag entspricht.

Zu diesem Zwecke wurde in den Gang der Lichtstrahlen eine absorbirende Platte eingeschaltet. Es sei nun die Potentialdifferenz, die durch directe Belichtung des Bolometerwiderstandes an den Enden des Brückendrahtes hervor-

1) Langley, Phil. Mag. (1) 21. p. 402. 1886.



gebracht wird gleich E, diejenige nach Einschalten der absorbirenden Platte gleich $\varkappa . E$, so muss sich unabhängig von der absoluten Grösse der Ausschläge, wenn diese durch Einschalten von Widerstand in die Galvanometerleitung variirt werden, ein bestimmtes Ausschlagsverhältniss $\varkappa$ ergeben. Die folgende Tabelle enthält eine solche Versuchsreihe. ν bedeutet darin die Ordnungsnummer; α_ν und β_ν die Ausschläge bei directer Belichtung und nach Einschalten der Platte, sind Mittel aus vier Beobachtungen.

Tabelle IV.

ν	α_ν	β_ν	$\varkappa_\nu$
1	579	290	0,501
2	293	145,7	0,498
3	144,5	72,2	0,500
4	46,2	23,5	0,508

Die Schwankungen von $\varkappa$ liegen innerhalb der Fehlergrenze.

b) Es ist ferner leicht einzusehen, dass die Stromintensitäten im Brückenzweig den Temperaturerhöhungen des Bolometerwiderstandes proportional sein müssen. Eine einfache Rechnung ergibt nämlich für den vorliegenden Fall, in welchem die vier Vergleichswiderstände und der Widerstand des Galvanometers fast gleiche Grösse (W) besitzen:

$$\delta i = \varkappa \cdot \frac{J}{8} \cdot \delta t.$$

Hierin bedeutet J die Stromintensität im Hauptstromkreis, $\varkappa$ den Temperaturcoëfficienten des Bolometerwiderstandes, δt die Temperaturerhöhung, δi den erzeugten Strom in der Brücke:

$$\delta i = \text{const.}\, \delta t,$$

denn J ist bei der Kleinheit der vorkommenden Temperaturerhöhungen gegen δi und δt als constant zu betrachten.

c) Es bleibt schliesslich der Nachweis zu führen, dass die Temperaturerhöhung des Bolometerwiderstandes proportional ist der Energie der Strahlung, durch welche sie hervorgebracht wird.

Es kann dies folgendermassen geschehen: Es sei die Energie einer homogenen Scheibe gleich a, diejenige nach

Einschalten einer Platte I gleich b, diejenige nach Einschalten einer Platte II gleich c, so ist sie nach Einschalten der beiden Platten[1]) I und II hintereinander gleich:

$$d = \frac{b \cdot c}{a}, \quad \text{oder} \quad \frac{b \cdot c}{a \cdot d} = 1.$$

Ist nun die Erwärmung thatsächlich proportional der Energie, so muss sich die analoge Relation zwischen den Temperaturerhöhungen, also auch zwischen den abgelesenen Ausschlägen auffinden lassen.

Eine diesbezügliche Versuchsreihe ergab im Mittel aus vier Beobachtungen:

$$a = 398 \quad b = 227 \quad c = 204 \quad d = 117$$

und hieraus: $b \cdot c / a \cdot d = 1{,}005$.

Eine zweite mit anderen Platten ausgeführte Reihe ergab:

$$b \cdot c / a \cdot d = 1{,}007.$$

In beiden Fällen liegen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze, und man ist somit zu der Annahme berechtigt, dass die Temperaturerhöhung proportional der Energie der Strahlung wächst.

Fasst man Anfangs- und Endglied der Schlusskette zusammen, so erhellt, dass, zum mindesten für homogenes Licht, die abgelesenen Ausschläge thatsächlich ein Maass für die Intensität der Strahlung sind.

Dass das Bolometer auch für Strahlen verschiedener Wellenlänge die gleiche Aufnahmefähigkeit besitzt, bedarf hier keines Beweises, da es sich in der vorliegenden Arbeit vorzüglich um relative Messungen, d. h. Vergleiche von Strahlungen gleicher Wellenlänge handelt. Uebrigens liegt diese Voraussetzung, welche sich auf die Annahme gründet, dass Russ ein vollkommen schwarzer Körper ist, allen absoluten Messungen zu Grunde, die bisher auf thermoskopischem Gebiet vorgenommen wurden.

2. Die in dem Folgenden gegebenen Zahlenwerthe für das Reflexionsvermögen der Metalle sind beobachtet und gelten daher, streng genommen, für eine Incidenz von 12

1) Um die durch wiederholte Reflexion an den Platten hervorgebrachten Fehler zu vermeiden, wurde hierbei die eine Platte vor, die andere hinter dem Spalt eingeschaltet.

bis 15°. Es lässt sich indessen leicht zeigen, dass die erhaltenen Resultate mit sehr geringer Abweichung (weniger als 2 Proc.) auch für normale Incidenz Geltung besitzen.

Es ist nämlich klar, dass bei schiefer Incidenz das Reflexionsvermögen für natürliches Licht der Grösse nach zwischen demjenigen für normal und demjenigen für parallel der Einfallsebene polarisirtes Licht liegen muss. Es ist ferner bekannt, dass, vom Haupteinfallswinkel an gerechnet, bei abnehmendem Incidenzwinkel das Reflexionsvermögen des normal zur Einfallsebene polarisirten Strahles wächst, dasjenige des parallel polarisirten abnimmt. Sind daher diese beiden Werthe bei einer gewissen Kleinheit der Incidenz einander nahezu gleich, d. h. ihr Verhältniss Q mit geringer Abweichung gleich Eins geworden, so ist der Fehler, den man bei Uebertragung des bei dieser Incidenz beobachteten Reflexionsvermögens auf den Fall der normalen Incidenz begeht, jedenfalls procentisch kleiner, als diese Abweichung in Bezug auf die Einheit. Die folgende Tabelle enthält eine Beobachtungsreihe von Jamin[1]), in welcher die Grösse Q für eine Stahlplatte als Function des Incidenzwinkels experimentell festgestellt wird.

Incidenz	Quadratwurzel aus Intens. des		$\sqrt{Q}$	Q
	senkr. z. Einfallsebene pol. Lichts	parall. z. Einfallsebene pol. Lichts		
85°	0,719	0,951	0,756	0,571
80	0,547	0,945	0,578	0,334
75	0,566	0,946	0,598	0,357
70	0,545	0,919	0,595	0,354
60	0,630	0,897	0,703	0,494
40	0,688	0,780	0,880	0,774
20	0,770	0,780	0,988	0,977

Es ist hiernach mit Sicherheit anzunehmen, dass zum mindesten für Stahl bei einer Incidenz von 15° der Fehler nicht 2 Proc. des Gesammtbetrages übersteigt, wahrscheinlich aber bedeutend kleiner ist.

Dass sich die übrigen Metalle ganz analog verhalten, geht aus der bereits citirten Arbeit von de la Provostaye und P. Desains deutlich hervor. Es können also auch für

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 19. p. 304. 1847.

jene die gewonnenen Resultate auf den Fall der normalen Incidenz übertragen werden.

3. Zur weiteren Prüfung der Methode wurde das Reflexionsvermögen einer Glasplatte von bekanntem Brechungsvermögen untersucht und dasselbe mit den aus der Fresnel'schen Formel:

$$R = J\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

berechneten Werthen verglichen.

Es wurde hierzu die nämliche Glassorte gewählt, aus welcher das Prisma gearbeitet war, und daraus eine planparallele Platte gefertigt, deren eine Fläche hoch polirt und deren andere matt geschliffen und geschwärzt wurde, sodass nur die Reflexion von einer einzigen Fläche in Betracht kam.[1])

In der folgenden Tabelle sind die hierbei erhaltenen Zahlen zusammengestellt. Die unter Einzelbeobachtungen aufgeführten Werthe sind wiederum Mittel aus fünf Wechselbeobachtungen.

Tabelle V.

λ	Reflexionsxermög. beob.		Reflexionsverm. ber.	Differenz
	Einzelbeob.	Mittel		
0,60 μ	0,074 0,068 0,078 0,067 0,068	0,071	0,069	+0,002
1,00 μ	0,068 0,070 0,068 0,068 0,066	0,068	0,067	+0,001
2,00 μ	0,063 0,068 0,070 0,067 0,067	0,067	0,065	+0,002
3,2 μ bis 3,8 μ	0,062 0,064 0,067 0,057 0,060	0,062	0,063	−0,001

1) Es ist hierbei zu bemerken, dass die Platte an den beiden folgenden Tagen nach ihrer Anfertigung untersucht wurde. Wie Lord Rayleigh nachgewiesen hat (Nat. **35.** p. 64. 1886), ist dies auf die Anwendbarkeit der Fresnel'schen Formel von sehr erheblichem Einfluss.

Die Uebereinstimmung der Zahlen ist im ganzen befriedigend. Sie wäre eine bessere, wenn nicht die Ausschläge im reflectirten Licht im Gegensatz zu denen bei directer Belichtung sehr klein wären (30 bis 40 Scalentheile gegen 400 bis 600). Dieser Missstand fällt bei den an Metallspiegeln angestellten Messungen weg, wodurch dort eine bei weitem grössere Genauigkeit erzielt wird. Es kann aber schon aus den obigen Versuchen auf den ungefähren Betrag der Dispersion geschlossen werden.

IV. Beobachtungen und Ergebnisse.

Es wurde im ganzen das Reflexionsvermögen von fünf Metallen, nämlich Silber, Gold, Kupfer, Eisen und Nickel untersucht und wenn möglich den verschiedenen Modificationen derselben Sorge getragen. Die hierbei sich ergebenden Abweichungen waren indessen bei allen Metallen, vielleicht mit Ausnahme des Goldes, so gering, dass sie wohl mehr auf Rechnung verschiedenartiger und verschieden hoher Politur zu setzen sind. Es ist daher bei der schliesslichen Zusammenstellung aus den für verschiedene Spiegel desselben Metalls erhaltenen Werthe das Mittel genommen worden.

Diese Messungen erfolgten an den fünfzehn in Tab. II aufgeführten Stellen des Spectrums.

Je acht Wechselbeobachtungen wurden zu einem Mittel vereinigt und nach jeder solchen Reihe die Einstellung des Apparates erneuert. Das Hauptmittel aus fünf bis sechs solchen Versuchsreihen wurde schliesslich als Reflexionsvermögen des Spiegels für die betreffende Wellenlänge angegeben.

Um die Grösse der vorkommenden Beobachtungsfehler hervortreten zu lassen, sind für die beiden untersuchten Nickelspiegel die Mittel erster Art mit angegeben worden. Sie sind in den folgenden Tabellen als Einzelbeobachtungen bezeichnet.

Nickelspiegel Nr. 1 (electrolytisch vernickelte Messingplatte).

λ	Reflexionsverm. Einzelbeob.	Mittel	λ	Reflexionsverm. Einzelbeob.	Mittel	λ	Reflexionsverm. Einzelbeob.	Mittel
	63,0			68,0			80,6	
	61,3			66,9			79,7	
0,45 μ	62,7	62,0	0,70 μ	67,6	67,6	1,40 μ	79,4	81,0
	61,8			67,3			83,7	
	60,9			68,0			81,8	
	61,2			68,9			84,1	
	60,0			71,2			82,2	
0,50 μ	61,9	61,0	0,80 μ	71,0	70,1	1,65 μ	82,8	83,6
	61,4			68,8			85,3	
	61,0			70,6			83,3	
	62,0			73,4			84,2	
	62,1			72,6			83,7	
0,55 μ	60,9	61,8	0,90 μ	74,5	73,0	2,00 μ	84,0	84,2
	61,6			71,3			85,0	
	62,6			73,0			83,9	
	62,7			77,3			87,8	
	62,0			78,9		2,3	87,5	
0,60 μ	62,8	62,9	1,00 μ	76,4	77,3	bis	89,3	88,4
	63,7			76,5		2,7 μ	89,6	
	63,2			77,3			88,0	
	67,7			79,5			91,0	
	63,7			77,5		2,7	92,0	
0,65 μ	66,1	65,5	1,15 μ	78,9	79,3	bis	91,6	91,3
	64,2			80,9		3,2 μ	91,1	
	65,8			80,0			90,9	

Nickelspiegel Nr. 2 (Platte aus reinem Nickel).

λ	Reflexionsverm. Einzelbeob.	Mittel	λ	Reflexionsverm. Einzelbeob.	Mittel	λ	Reflexionsverm. Einzelbeob.	Mittel
	62,8			67,5			82,4	
	58,1			68,9			82,2	
0,45 μ	62,5	61,4	0,70 μ	68,8	68,1	1,40 μ	81,4	82,5
	60,2			67,4			82,7	
	63,2			67,7			83,3	
	62,0			69,6			84,9	
	60,9			71,2			84,7	
0,50 μ	59,3	61,0	0,80 μ	70,5	70,8	1,65 μ	84,7	84,3
	60,9			71,6			83,8	
	61,6			71,3			83,3	
	63,3			72,0			85,3	
	61,4			75,8			85,1	
0,55 μ	62,6	62,5	0,90 μ	72,8	73,3	2,00 μ	85,0	84,9
	62,7			73,0			83,8	
	62,6			72,8			85,3	
	64,5			77,2			88,7	
	65,0			77,6		2,3	88,9	
0,60 μ	63,1	64,0	1,00 μ	75,5	77,5	bis	88,8	
	64,5			78,7		2,7 μ	88,1	88,7
	62,3			78,3			89,0	
	66,5			80,3			91,9	
	65,8			79,5		2,7	91,0	
0,65 μ	67,3	66,1	1,15 μ	83,2	81,6	bis	94,0	92,2
	66,5			82,7		3,2 μ	90,3	
	64,3			82,6			90,7	

Silberspiegel Nr. 1.

(Feinsilberplatte, auf eine Kupferplatte aufgelöthet.)

λ	Refl.-Verm. *R*
0,45 μ	86,0
0,50 "	87,9
0,55 "	88,9
0,60 "	91,4
0,65 "	92,9
0,70 "	93,3
0,80 "	94,2
0,90 "	95,1
1,00 "	96,3
1,15 "	96,8
1,40 "	97,1
1,65 "	97,6
2,00 "	97,2
23, bis 2,7 μ	96,3
2,7 " 3,2 "	98,0

Silberspiegel Nr. 2.

(Versilberte Kupferplatte.)

λ	Refl.-Verm. *R*
0,45 μ	88,0
0,50 "	89,3
0,55 "	91,7
0,60 "	94,0
0,65 "	93,8
0,70 "	96,0
0,80 "	96,3
0,90 "	96,5
1,00 "	96,8
1,15 "	97,2
1,40 "	97,7
1,65 "	97,9
2,00 "	97,4
2,3 bis 2,7 μ	97,8
2,7 " 3,2 "	98,6

Goldspiegel Nr. 1.

(Nach dem Rössler'schen Verfah- auf Spiegelglas gebrannt.)

λ	Refl.-Verm. *R*
0,45 μ	42,4
0,50 "	54,0
0,55 "	69,5
0,60 "	79,0
0,65 "	84,3
0,70 "	89,7
0,80 "	91,8
0,90 "	95,0
1,00 "	97,1
1,15 "	97,8
1,40 "	98,3
1,65 "	97,6
2,00 "	95,8
2,3 bis 2,7 μ	90,1
2,7 " 3,2 "	84,8

Goldspiegel Nr. 2.

(Feingoldplatte auf eine Kupferplatte aufgelöthet.)

λ	Refl.-Verm. *R*
0,45 μ	44,5
0,50 "	56,3
0,55 "	72,7
0,60 "	82,0
0,65 "	86,2
0,70 "	90,8
0,80 "	93,1
0,90 "	95,4
1,00 "	96,6
1,15 "	96,9
1,40 "	96,0
1,65 "	96,4
2,00 "	95,0
2,3 bis 2,7 μ	89,8
2,7 " 3,2 "	86,0

Kupferspiegel Nr. 1.
(Platte aus gewalztem Kupfer.)

λ	Refl.-Verm. R
0,45 μ	52,0
0,50 „	54,5
0,55 „	69,3
0,60 „	78,1
0,65 „	81,4
0,70 „	84,2
0,80 „	86,3
0,90 „	88,1
1,00 „	89,1
1,15 „	89,7
1,40 „	91,1
1,65 „	93,0
2,00 „	94,3
2,3 bis 2,7 μ	95,1
2,7 „ 3,2 „	95,1

Kupferspiegel Nr. 2.
(Platte aus electrolytischem Kupfer.)

λ	Refl.-Verm. R
0,45 μ	54,0
0,50 „	55,2
0,55 „	70,7
0,60 „	77,2
0,65 „	79,9
0,70 „	82,5
0,80 „	84,6
0,90 „	87,6
1,00 „	88,8
1,15 „	89,3
1,40 „	91,6
1,65 „	93,1
2,00 „	93,5
2,3 bis 2,7 μ	95,0
2,7 „ 3,2 „	97,0

Eisenspiegel Nr. 1.
(Platte aus gewöhnlichem Eisen.)

λ	Refl.-Verm. R
0,45 μ	58,8
0,50 „	57,8
0,55 „	56,2
0,60 „	57,6
0,65 „	60,0
0,70 „	61,8
0,80 „	63,8
0,90 „	65,1
1,00 „	68,8
1,15 „	72,3
1,40 „	74,4
1,65 „	77,7
2,00 „	80,5
2,3 bis 2,7 μ	86,5
2,7 „ 3,2 „	89,1

Eisenspiegel Nr. 2.
(Magnetischer Stahlspiegel aus einem Wiedemann'schen Galvanometer.)

λ	Refl.-Verm. R
0,45 μ	58,5
0,50 „	57,6
0,55 „	56,0
0,60 „	57,4
0,65 „	59,1
0,70 „	61,0
0,80 „	63,4
0,90 „	64,3
1,00 „	69,3
1,15 „	72,2
1,40 „	74,2
1,65 „	79,1
2,00 „	80,5
2,3 bis 2,7 μ	86,8
2,7 „ 3,2 „	90,2

Die in der nachstehenden Tabelle enthaltenen Ergebnisse werden in übersichtlicherer Form in Fig. 6 wiedergegeben. Von allgemeinen Sätzen lässt sich trotz der Unregelmässigkeit der Curven das Folgende erkennen:

1. Im allgemeinen ist das Reflexionsvermögen im ultrarothen grösser als im sichtbaren Gebiet des Spectrums.

2. Von den untersuchten Metallen zeigen die guten Leiter für Wärme und Electricität (Silber, Kupfer, Gold)

ein stärkeres Reflexionsvermögen als die schlechten (Nickel und Eisen).[1])

Zusammenstellung der für sämmtliche Metalle erhaltenen Mittelwerthe.

λ	Silber	Gold	Kupfer	Eisen	Nickel
0,45 μ	87,0	43,4	53,0	58,7	61,7
0,50 „	88,3	56,1	54,8	57,7	61,0
0,55 „	90,3	71,1	70,0	56,1	62,1
0,60 „	92,7	80,5	77,7	57,6	63,4
0,65 „	93,3	85,3	80,7	59,6	65,8
0,70 „	94,5	90,3	83,3	61,4	67,8
0,80 „	95,2	92,4	85,4	63,6	70,4
0,90 „	95,8	95,2	87,3	64,7	73,1
1,00 „	96,5	96,8	88,9	69,0	77,4
1,15 „	97,0	97,3	89,5	72,8	80,4
1,40 „	97,4	97,0	91,3	74,3	81,7
1,65 „	97,7	97,0	93,0	78,4	83,9
2,00 „	97,3	95,4	93,9	80,5	84,5
2,3 bis 2,7 μ	97,0	89,0	95,0	86,6	88,0
2,7 „ 3,2 „	98,3	84,2	96,4	89,6	91,7

3. Die Metalle mit normaler optischer Dispersion[2]) (Gold und Kupfer) zeigen im sichtbaren Gebiet auch starke Aenderungen des Reflexionsvermögens mit der Wellenlänge.

Bemerkenswerth ist noch die Aehnlichkeit im Verlaufe der Reflexionscurven von Nickel und Eisen. Beide Curven zeigen im sichtbaren Gebiet ein Minimum und steigen bis 1,2 μ ziemlich steil an, während von da ab ein sanfteres Ansteigen bemerkbar ist.

V. Vergleich der Ergebnisse mit den bereits bestimmten optischen Constanten der Metalle unter Zugrundelegung der Cauchy'schen Theorie.

Wie bereits erwähnt wurde, hat Jamin das Reflexionsvermögen einiger Metalle aus dem experimentell gefundenen Haupteinfallswinkel H und Hauptazimuth B nach der Cau-

1) Auch Platin bestätigt diese Regel. Es ist zwar nicht gelungen, vollkommen ebene und diffusionsfreie Platinspiegel herzustellen, indessen ergeben die an dicken, nach dem Rössler'schen Verfahren auf Glas niedergeschlagenen Platinspiegeln ausgeführten Versuche in Uebereinstimmung mit den Angaben von de la Provostaye und Desains ein Reflexionsvermögen von etwa 60 bis 70 Proc. im sichtbaren Spectrum und 70 bis 80 Proc. im äussersten Ultraroth. Das mittlere Reflexionsvermögen von Platin ist also gleich dem des Eisens.

2) Kundt, Wied. Ann. 34. p. 482. 1888.

chy'schen Theorie berechnet. Auch Quincke[1]) hat für eine grössere Reihe von Metallen diese beiden optischen Constanten festgestellt.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Werthe, welche die Cauchy'sche Theorie[2]) unter Zugrundelegung der von Jamin und Quincke bestimmten Constanten *B* und *H* für das Reflexionsvermögen liefert, mit den Ergebnissen dieser Untersuchung. Eine Berechnung des Reflexionsvermögens nach der Theorie von Voigt ist unterblieben, da diese Theorie in der Berechnung erheblich unbequemer ist und nahezu die gleichen Zahlenwerthe liefert.

Metall	Farbe	Reflexionsvermögen beob.	Reflexionsvermögen berechn. aus *H* und *B* v. Jamin	Reflexionsvermögen berechn. aus *H* und *B* v. Quincke
Silber	roth (C)	93,3	92,9	87,3
	grün (E)	89,3	90,2	80,9
	blau $\left(\frac{F+G}{2}\right)$	87,0	87,5	73,5
Gold	roth (C)	85,3	—	91,4
	grün (E)	63,6	—	70,7
	blau $\left(\frac{F+G}{2}\right)$	43,4	—	34,8
Kupfer . . .	roth (C)	80,7	68,2	76,7
	grün (E)	61,7	47,0	64,4
	blau $\left(\frac{F+G}{2}\right)$	53,0	42,3	38,9
Eisen	roth (C)	59,6	60,9	52,8
	grün (E)	56,9	59,3	54,0
	blau $\left(\frac{F+G}{2}\right)$	58,7	60,4	56,5
Nickel	roth (C)	65,8	—	66,4
	grün (E)	61,6	—	60,4
	blau $\left(\frac{F+G}{2}\right)$	61,7	—	56,3

Die Uebereinstimmung ist keine sehr befriedigende. Die Gründe dafür sind ausser in der Verschiedenheit des unter-

1) Quincke, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 336. 1874.

2) Die bei der numerischen Ausrechnung verwendeten Formeln sind dem Lehrbuch von Wüllner (Experimentalphysik 2. p. 551) entlehnt, welches den Beer'schen Entwickelungsgang in sehr übersichtlicher Weise wiedergibt.

suchten Materials hauptsächlich in einer grossen Unsicherheit in der Bestimmung des Hauptazimuths B zu suchen.[1]) Die Angaben der beiden Beobachter bezüglich dieser Constanten differiren erheblich, während ihre Werthe von H in besserer Uebereinstimmung sind.

Dieser Umstand legt es nahe, eine Bestimmung der Extinctionscoëfficienten und Brechungsexponenten der Metalle aus dem Reflexionsvermögen einerseits und dem Haupteinfallswinkel andererseits vorzunehmen und die Resultate dieser Rechnung mit den von Kundt auf directem Wege gefundenen Werthen zu vergleichen. Die hierbei auftretenden transcendenten Gleichungen können mittelst graphischer Methoden hinreichend genau gelöst werden. Die Ergebnisse dieser nicht schwierigen, aber etwas mühevollen Arbeit sind in der nächsten Tabelle zusammengestellt.

Metall	Farbe	Reflexionsverm. R	Haupteinfallswinkel H	Extinctionscoëff. k	Brechungsexp. n	n von Kundt beob.
Silber	roth	93,3	75° —′	3,46	0,24[2])	0,27
	grün	89,3	71 30	2,67	0,23	—
	blau	87,0	68 11	2,12	0,20	—
Gold	roth	85,3	72° 47′	2,91	0,38	0,38
	grün	63,6	66 32	1,86	0,53	—
	blau	43,4	64 15	1,52	0,79	1,00
Kupfer . . .	roth	80,7	71° 21′	2,61	0,45	0,45
	grün	61,7	68 44	2,13	0,69	—
	blau	53,0	67 44	1,94	0,85	0,95
Eisen	roth	59,6	76° 20′	3,35	2,10	1,81
	grün	56,9	74 46	2,97	1,80	—
	blau	58,7	73 12	2,72	1,32	1,52
Nickel	roth	65,8	77° 22′	3,79	2,08	2,17
	grün	61,6	74 55	3,12	1,62	—
	blau	61,7	73 5	2,77	1,21	1,85

1) Vgl. Voigt, Wied. Ann. **23.** p. 143. 1884.

2) Haughton (Phil. Trans. 1. p. 122. 1863) erhält für rothes Licht und verschiedene Silbersorten Werthe von H zwischen $H = 72° 7'$ und $H = 78° 22'$; im Mittel $H = 76° 12'$, was unter Voraussetzung der Zahl $R = 93,3$ einem Extinctionscoëfficienten $k = 3,82$ und einem Brechungsexponenten $n = 0,29$ entspricht.

Die Haupteinfallswinkel H sind für Silber und Kupfer den Beobachtungen von Jamin entlehnt, diejenigen für Gold, Eisen und Nickel denen von Quincke. Die Uebereinstimmung mit den von Kundt beobachteten Brechungsexponenten ist durchaus zufriedenstellend, namentlich im Roth. Die Abweichungen im Blau sind jedenfalls zum Theil Folge des Umstandes, dass nicht in beiden Fällen das Blau der gleichen Wellenlänge benutzt wurde.

Wernicke[1]) hat den Extinctionscoëfficienten des Silbers experimentell ermittelt. Er findet als Mittel aus fünf an verschiedenem Material gemachten Beobachtungen:

$$\text{für roth } (C): \quad k = 3{,}57,$$
$$\text{für grün } (E): \quad k = 2{,}95,$$
$$\text{für blau } \left(\frac{F+G}{2}\right): \quad k = 2{,}55.$$

Auch hier lassen sich die Abweichungen von den oben erhaltenen Zahlen in ungezwungener Weise aus den Beobachtungsfehlern erklären. Es scheint somit aus der Summe des vorgelegten Beobachtungsmaterials hervorzugehen, dass die metalloptischen Theorien auch in Bezug auf die Intensität des reflectirten Lichtes den wahren Sachverhalt in treffender Weise wiederzugeben geeignet sind.

Die vorstehende Untersuchung wurde auf Veranlassen des Hrn. Prof. Kundt im physikalischen Laboratorium zu Strassburg begonnen und in Berlin vollendet. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle diesem meinem verehrten Lehrer für seine werthvollen und bereitwilligen Rathschläge meinen wärmsten Dank auszusprechen.

1) Wernicke, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 65. 1878.

III. *Ueber den Einfluss elastischer Deformationen, speciell einseitigen Druckes, auf das optische Verhalten krystallinischer Körper;* *von Friedrich Pockels.*

(Fortsetzung von p. 172.)

---

2. Beobachtungen an Quarz.

A. Beschreibung der benutzten Prismen.

Das Material war demselben brasilianischen linksdrehenden Krystalle entnommen, aus welchem ein Theil der von Hrn. Prof. Voigt zur Bestimmung der Elasticitätsconstanten des Quarzes verwendeten Stäbchen geschnitten war. Die aus demselben von Dr. Steeg u. Reuter angefertigten rechtwinkligen Prismen erwiesen sich bei der optischen Untersuchung als vollkommen homogen, mit Ausnahme des Prismas II*, an dessen einem Ende Spuren von Zwillingsbildung bemerkbar waren. Zunächst sollen die Querdimensionen und die Orientirung der einzelnen Prismen angegegeben werden; die Länge (oder Höhe) betrug bei allen 13 mm. Die Richtungen und zugleich die mittleren Längen der drei Prismenkanten sollen mit L, B, D bezeichnet werden; es wird das bei den Formeln für das rhomboëdrische System definirte Coordinatensystem x^0, y^0, z^0 zu Grunde gelegt.

Prisma I. $B = 5{,}02$ mm, $D = 2{,}52$ mm; D nahezu $\parallel$ der z^0-Axe (optischen Axe), $L \parallel x^0$.

Pr. II. $B = 5{,}01$, $D = 2{,}50$. $L \parallel x^0$, $B \parallel z^0$, $D \parallel y^0$.

Pr. II*. $B = 5{,}005$, $D = 2{,}50$. Orientirt wie II.

Pr. III. $B = 5{,}005$, $D = 2{,}50$. $L \parallel z^0$, $B \parallel x^0$, $D \parallel y^0$.

Pr. IV. $B = 5{,}00$, $D = 2{,}49$, später (bei den Messungen der absoluten Verzögerungen, nachdem die breiten Seitenflächen neu polirt waren,) $= 2{,}46$. $D \parallel x^0$, L liegt im Quadranten zwischen der $+z^0$- und $+y^0$-Axe und bildet mit $+z^0$ den Winkel $\alpha = 44^0\,40'$, ist also ungefähr $\perp$ zu einer Fläche $+R$.

Pr. V. $B = 5{,}00$, D zuerst $= 2{,}48$, dann $= 2{,}46$. D ist $\parallel x^0$, L liegt zwischen der $+z^0$- und $-y^0$-Axe und bildet mit $+z^0$ den Winkel $\alpha' = 44^0$, ist also ungefähr $\perp$ zu einer Fläche $-R$.

Pr. VI. $B = 5{,}02$, $D = 2{,}46$. $D \parallel y^0$, L bildet mit z^0 den Winkel $\alpha'' = 44\tfrac{1}{2}{}^0$.

Ausser diesen Platten war noch eine achte angefertigt worden, deren breite Seitenflächen der Hauptaxe parallel waren, und welche als Compensationsplatte dienen sollte, aber als solche nur zum Prisma III passte.

Bei den Prismen I bis III waren Abweichungen von 1 bis $2^1/_2{}^0$ von der angegebenen Orientirung vorhanden; da dieselben aber bei diesen Prismen nur sehr geringen Einfluss auf die beobachteten Grössen haben konnten, sollen sie nicht berücksichtigt werden. Bei der Bestimmung der Orientirung mit Hülfe eines Polarisationsmikroskopes wurde nur eine Genauigkeit von etwa $^1/_3{}^0$ erreicht. Ein Fehler von diesem Betrage hat schon merklichen Einfluss auf die durch den Druck bewirkten Verzögerungen in den Prismen IV, V und VI; allein eine genauere Bestimmung der Orientirung hätte doch wenig Werth gehabt in Anbetracht der über die wahre Druckrichtung und die Aufstellung der Prismen herrschenden Unsicherheit.

B. Bestimmung der Deformation der einzelnen Prismen.

Auf die Prismen wurde vermittelst des oben beschriebenen Hebels ein einseitiger Druck p in der Richtung von L ausgeübt. Nimmt man an, dass derselbe auf dem ganzen Querschnitte gleichförmig vertheilt ist, so kann man den Hauptgleichungen für das elastische Gleichgewicht dadurch genügen, dass man $X_x, \ldots Y_z, \ldots$ constant setzt. Bezeichnet man die auf das Coordinatensystem x^0, y^0, z^0 bezogenen Richtungscosinus der Richtungen L, B, D resp. mit l_1, l_2, l_3; m_1, m_2, m_3; n_1, n_2, n_3, so lauten die Grenzbedingungen für die drei Flächenpaare der Prismen:

$$pl_1 = X_x l_1 + X_y l_2 + Z_x l_3,$$
$$pl_2 = X_y l_1 + Y_y l_2 + Y_z l_3,$$
$$pl_3 = Z_x l_1 + Y_z l_2 + Z_z l_3;$$

$$0 = X_x m_1 + X_y m_2 + Z_x m_3, \qquad 0 = X_x n_1 + X_y n_2 + Z_x n_3,$$
$$0 = X_y m_1 + Y_y m_2 + Y_z m_3, \qquad 0 = X_y n_1 + Y_y n_2 + Y_z n_3,$$
$$0 = Z_x m_1 + Y_z m_2 + Z_z m_3; \qquad 0 = Z_x n_1 + Y_z n_2 + Z_z n_3.$$

Aus diesen Gleichungen bestimmen sich die constanten Werthe von $X_x, \ldots Y_z, \ldots$ wie folgt:

$$X_x = pl_1^2, \qquad Y_y = pl_2^2, \qquad Z_z = pl_3^2,$$
$$Y_z = pl_2 l_3, \qquad Z_x = pl_3 l_1, \qquad X_y = pl_1 l_2.$$

Diese Formeln sind übrigens auch dann noch streng richtig, wenn p auf dem Querschnitte des Prismas nicht constant, sondern eine lineare Function der Coordinaten ist, was bei der Berechnung der Beobachtungen immer vorausgesetzt wird.

Nun ist für

$$(23)\left\{\begin{array}{lll} \text{Pr. I, II u. II}^* & l_1=1; \text{ folgl. } X_x=p, & Y_y=Z_z=Y_z=Z_x=X_y=0; \\ \text{Pr. III} & l_3=1; \text{ folgl. } Z_z=p, & X_x=Y_y=Y_z=Z_x=X_y=0; \\ \text{Pr. IV} & l_1=0,\ l_2=\sin\alpha,\ l_3=\cos\alpha; \text{ folgl. } X_x=0, & Y_y=p\sin^2\alpha, \\ & \quad Z_z=p\cos^2\alpha,\ Y_z=\tfrac{1}{2}p\sin 2\alpha, & Z_x=X_y=0; \\ \text{Pr. V} & l_1=0,\ l_2=-\sin\alpha',\ l_3=\cos\alpha'; \text{ folgl. } X_x=0, & Y_y=p\sin^2\alpha', \\ & \quad Z_z=p\cos^2\alpha',\ Y_z=-\tfrac{1}{2}p\sin 2\alpha', & Z_x=X_y=0; \\ \text{Pr. VI} & l_1=\sin\alpha'',\ l_2=0,\ l_3=\cos\alpha''; \text{ folgl. } X_x=p\sin^2\alpha'', & Y_y=0, \\ & \quad Z_z=p\cos^2\alpha'',\ Z_x=\tfrac{1}{2}p\sin 2\alpha'', & Y_z=X_y=0. \end{array}\right.$$

Die Deformationsgrössen $x_x, \ldots y_z, \ldots$ erhält man aus den Druckkräften $X_x, \ldots Y_z, \ldots$ nach folgenden Gleichungen:

$$(26)\quad \left\{\begin{aligned} x_x &= -\{s_{11}X_x + s_{12}Y_y + s_{13}Z_z + s_{14}Y_z\}, \\ y_y &= -\{s_{12}X_x + s_{11}Y_y + s_{13}Z_z - s_{14}Y_z\}, \\ z_z &= -\{s_{13}X_x + s_{13}Y_y + s_{33}Z_z\}, \\ y_z &= -\{s_{44}Y_z + s_{14}X_x - s_{14}Y_y\}, \\ z_x &= -\{s_{44}Z_x + 2s_{14}X_y\}, \\ x_y &= -\{2s_{14}Z_x + 2(s_{11} - s_{12})X_y\}, \end{aligned}\right.$$

worin die Constanten s_{hk} nach den Bestimmungen von Hrn. Prof. Voigt[1]) für Quarz folgende Werthe haben:

$s_{11} = 12{,}734 \,.\, 10^{-8}$, $s_{12} = -1{,}629 \,.\, 10^{-8}$, $s_{13} = -1{,}486 \,.\, 10^{-8}$,
$s_{33} = 9{,}705 \,.\, 10^{-8}$, $s_{44} = 19{,}665 \,.\, 10^{-8}$, $s_{14} = -4{,}230 \,.\, 10^{-8}$.

C. Messungen der relativen und absoluten Verzögerungen.

Prisma I. Beobachtungsrichtung $\parallel D$. Es wurden nur Compensatorbeobachtungen angestellt. Dieselben ergeben im vorliegenden Falle aber wegen der elliptischen Polarisation nicht direct die relative Verzögerung, und es muss daher erst die Relation zwischen der letzteren und der beobachteten Streifenverschiebung abgeleitet werden.[2])

1) W. Voigt, Wied. Ann. 31. p. p. 474 u. 701. 1887.

2) Dies gilt eigentlich für alle Quarzplatten, allein für Strahlen, welche mit der optischen Axe Winkel von 45° resp. 90° bilden, sind die Schwingungen so nahe geradlinig, dass man die Elliptizität von vornherein vernachlässigen kann.

Ein Quarzkrystall wird durch einseitigen, senkrecht zur Hauptaxe ausgeübten Druck optisch zweiaxig. Dabei findet nach den Beobachtungen von Hrn. Mach in den Richtungen der beiden optischen Axen Circularpolarisation statt, und zwar ist die Drehung der Polarisationsebene merklich dieselbe, wie in der Richtung der optischen Axe im undeformirten Krystall. Für die Fortpflanzung ebener Wellen in einem solchen optisch zweiaxigen, elliptisch polarisirenden Medium sollen hier diejenigen Gesetze angenommen werden, welche Hr. Prof. Voigt in seiner „Theorie des Lichtes für vollkommen durchsichtige Medien"[1]) entwickelt hat. Nach dieser Theorie pflanzen sich in jeder Richtung zwei elliptisch polarisirte Wellen fort, deren Schwingungsellipsen ähnlich sind und gekreuzt liegen, und zwar so, dass die Hauptaxen der Ellipsen in diejenigen Richtungen fallen, welche die Schwingungsrichtungen sein würden, wenn keine Circularpolarisation vorhanden wäre. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der beiden Wellen sind gegeben durch:

$$\omega^2 = \tfrac{1}{2}(\omega_1^2 + \omega_2^2) \pm \tfrac{1}{2}\sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + (\omega_r^{0\,2} - \omega_l^{0\,2})^2},$$

wo ω_1, ω_2 die Geschwindigkeiten sind, mit welchen sich die beiden Wellen bei fehlender Circularpolarisation in der betreffenden Richtung fortpflanzen würden, und ω_r^0, ω_l^0 die Geschwindigkeiten der rechts, resp. links rotirenden Welle parallel der optischen Axe im undeformirten Krystalle. Die untersuchten Prismen waren linksdrehend, also $\omega_l^0 > \omega_r^0$; setzt man fest, dass immer der absolute Werth der Quadratwurzel genommen werden soll, so liefert daher der obige Ausdruck mit dem positiven Vorzeichen ω_l^2, mit dem negativen ω_r^2. Es sei $\omega_1 > \omega_2$ und $\varkappa_1$ das Verhältniss der kleinen zur grossen Axe der Schwingungsellipse des links rotirenden, $\varkappa_2$ das Verhältniss der gleich liegenden Axen der Schwingungsellipse des rechts rotirenden Strahles. Dann ist nach der Voigt'schen Theorie:

$$\varkappa_1^2 = \frac{\omega_l^2 - \omega_1^2}{\omega_l^2 - \omega_2^2} = \frac{\sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + (\omega_l^{0\,2} - \omega_r^{0\,2})^2} - (\omega_1^2 - \omega_2^2)}{\sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + (\omega_l^{0\,2} - \omega_r^{0\,2})^2} + (\omega_1^2 - \omega_2^2)},$$

$$\varkappa_2^2 = \frac{\omega_r^2 - \omega_1^2}{\omega_r^2 - \omega_2^2} = \frac{1}{\varkappa_1^2},$$

1) W. Voigt, Wied. Ann. 19. p. 893. 1883.

$$
(27)\left\{\begin{aligned}
\varkappa_1 + \varkappa_2 &= \frac{1+\varkappa_1^2}{\varkappa_1} = \frac{2\,.\sqrt{(\omega_1^2-\omega_2^2)^2+(\omega_l^{0\,2}-\omega_r^{0\,2})^2}}{\omega_l^{0\,2}-\omega_r^{0\,2}},\\
\varkappa_1 - \varkappa_2 &= \frac{2\,(\omega_2^2-\omega_1^2)}{\omega_l^{0\,2}-\omega_r^{0\,2}},\\
\frac{\varkappa_1-\varkappa_2}{\varkappa_1+\varkappa_2} &= \frac{\omega_2^2-\omega_1^2}{\sqrt{(\omega_2^2-\omega_1^2)^2+(\omega_l^{0\,2}-\omega_r^{0\,2})^2}},\\
\omega_l^2-\omega_r^2 &= \sqrt{(\omega_1^2-\omega_2^2)^2+(\omega_l^{0\,2}-\omega_r^{0\,2})^2}.
\end{aligned}\right.
$$

Das Quarzprisma I wurde in der Richtung der x^0-Axe comprimirt, daher war, entsprechend den Beobachtungen von Pfaff, Mach u. s. w., die x^0z^0-Ebene die Ebene der optischen Axen im comprimirten Krystall, also die y^0-Axe parallel der mittleren Axe des Ovaloids, und ω_z die kleinste, ω_x die grösste Lichtgeschwindigkeit. Demnach ist:

$$\omega_1^2-\omega_2^2 = (\omega_x^2-\omega_z^2)\sin u \sin v,$$

wo u, v die Winkel sind, welche die Wellennormale mit den beiden optischen Axen bildet. Führt man den Winkel $2\,\Omega$ zwischen den optischen Axen ein, welcher bestimmt ist durch:

$$\sin^2\Omega = \frac{\omega_x^2-\omega_y^2}{\omega_x^2-\omega_z^2},$$

so wird:

$$(28)\qquad \omega_1^2-\omega_2^2 = (\omega_x^2-\omega_y^2)\,\frac{\sin u \sin v}{\sin^2\Omega},$$

oder, wenn man die Abkürzung $(\omega_x^2-\omega_y^2)/(\omega_l^{0\,2}-\omega_r^{0\,2}) = x$ einführt,

$$(28')\qquad \omega_1^2-\omega_2^2 = (\omega_l^{0\,2}-\omega_r^{0\,2})\,\frac{\sin u \sin v}{\sin^2\Omega}\cdot x;$$

also wird:

$$\omega_l^2-\omega_r^2 = (\omega_l^{0\,2}-\omega_r^{0\,2})\cdot\sqrt{1+\left(\frac{\sin u \sin v}{\sin^2\Omega}\,x\right)^2},$$

$$\frac{\varkappa_1+\varkappa_2}{2} = \sqrt{1+\left(\frac{\sin u \sin v}{\sin^2\Omega}\,x\right)^2},\quad \frac{\varkappa_2-\varkappa_1}{\varkappa_2+\varkappa_1} = \frac{\dfrac{\sin u \sin v}{\sin^2\Omega}\cdot x}{\sqrt{1+\left(\dfrac{\sin u \sin v}{\sin^2\Omega}\,x\right)^2}}.$$

Die Differenz $\omega_l^{0\,2}-\omega_r^{0\,2}$ kann man durch die Drehung $\delta^0/2$ der Polarisationsebene in einer Quarzplatte von 1 mm Dicke ausdrücken; es ist:

$$\delta^0 = \delta_r^0 - \delta_l^0 = 2\,\pi\left(\frac{1}{\lambda_r^0}-\frac{1}{\lambda_l^0}\right) = \frac{2\,\pi\,v}{\lambda}\cdot\frac{\omega_l^0-\omega_r^0}{\omega_l^0\,\omega_r^0};$$

wenn man $\omega_l^0 . \omega_r^0 . (\omega_l^0 + \omega_r^0) = 2v^3 / n_x^{0\,3}$ setzt, wo n_x^0 den mittleren Brechungscoëfficienten für die Richtung der optischen Axe bedeutet, so wird:

$$\omega_l^0 - \omega_r^0 = \frac{\delta^0}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{n_x^{0\,3}} \cdot v^2,$$

worin δ^0 in Bogenmaass auszudrücken ist.

Die im Vorhergehenden entwickelten Formeln sollen nun zur Berechnung der an Prisma I angestellten Compensatorbeobachtungen angewendet werden. Zunächst ist über die letzteren selbst Folgendes zu bemerken. Vor der Belastung wurde der Analysator so gestellt, dass der Streifen im Compensator vollständig dunkel erschien, und diese Stellung wurde unverändert gelassen, ebenso diejenige des Polarisators, dessen Schwingungsebene $+45^0$ und -45^0 mit der Verticalebene bildete, wie bei allen Compensatorbeobachtungen. Bei der Belastung verschob sich dann der Streifen etwas nach rechts, wie bei allen Quarzprismen, wurde aber zugleich undeutlicher, weshalb hier keine grossen Belastungen angewendet werden konnten. Durch Drehung des Analysators liess sich zwar erreichen, dass der Streifen wieder schärfer, wenn auch nicht völlig dunkel wurde; allein diese Drehung wurde vermieden, weil sie eine sehr beträchtliche Verschiebung des Streifens zur Folge hatte. Das Azimuth der Schwingungsrichtung im Polarisator sei i und werde von der horizontalen $-y^0$-Axe ab in positivem Sinne, d. h. gegen die vertical aufwärts gerichtete $+x^0$-Axe hin, gerechnet. Dann sind die Schwingungscomponenten für eine auf den Compensator auffallende Welle:

$\|$ der x^0-Axe $\xi = A \sin i \cos \tau$, $\|$ der y^0-Axe $-\eta = A \cos i \cos \tau$.

Im Compensator erhalte die verticale Schwingungscomponente die relative Verzögerung δ gegen die horizontale; dann sind die Schwingungscomponenten beim Austritt aus dem Compensator oder auch beim Eintritt in das Quarzprisma:

$$\xi = A \sin i \cos (\tau' - \delta), \qquad -\eta = A \cos i \cos (\tau' - \delta).$$

Es soll nun angenommen werden, dass die Richtung der Lichtstrahlen genau parallel der z^0-Axe und die Druckrichtung genau parallel der x^0-Axe sei; dann pflanzen sich im Quarzprisma zwei entgegengesetzt rotirende elliptisch polarisirte Wellen fort, für welche die Hauptaxen der Schwingungsellipsen

parallel der x^0- und y^0-Axe sind. Für die schnellere, links rotirende Welle liegt die grosse Axe der Ellipse senkrecht zur Druckrichtung, ihre Schwingungscomponenten beim Eintritt in das Quarzprisma sind also $\xi_l = a_1 \varkappa_1 \sin(\tau' + d_l)$, $-\eta_l = a_1 \cos(\tau' + d_l)$, worin $\varkappa_1$ positiv und < 1 ist. Die Componenten der rechts rotirenden Welle sind $\xi_r = -a_2 \varkappa_2 \sin(\tau' + d_r)$, $-\eta_r = a_2 \cos(\tau' + d_r)$, wo $\varkappa_2 = 1/\varkappa_1$ ist. Es ergibt sich:

$$a_1 \cos d_l = A'(\varkappa_2 \cos i + \sin i \sin \delta), \qquad a_1 \sin d_l = A' \sin i \cos \delta,$$
$$a_2 \cos d_r = A'(\varkappa_1 \cos i - \sin i \sin \delta), \qquad a_2 \sin d_r = -A' \sin i \cos \delta,$$

wobei A' für $A/(\varkappa_1 + \varkappa_2)$ gesetzt ist. Die Verzögerungen der zwei Wellen beim Durchgange durch das Quarzprisma seien δ_l und δ_r; wird mit T die Schwingungsdauer bezeichnet, so ist $\delta_l = (2\pi/T).D/\omega_l$, $\delta_r = (2\pi/T).D/\omega_r$. Setzt man:

$$A'\{\varkappa_2 \cos i \cos \delta_l + \sin i \sin(\delta + \delta_l)\} = A_1,$$
$$A'\{\varkappa_1 \cos i \cos \delta_r - \sin i \sin(\delta + \delta_r)\} = A_2,$$
$$A'\{\varkappa_2 \cos i \sin \delta_l - \sin i \cos(\delta + \delta_l)\} = B_1,$$
$$A'\{\varkappa_1 \cos i \sin \delta_r + \sin i \cos(\delta + \delta_r)\} = B_2,$$

so sind die Schwingungscomponenten beim Austritt aus dem Prisma:

$$\xi_l' = -\varkappa_1 B_1 \cos \tau' + \varkappa_1 A_1 \sin \tau', \qquad -\eta_l' = A_1 \cos \tau' + B_1 \sin \tau',$$
$$\xi_r' = \varkappa_2 B_2 \cos \tau' - \varkappa_2 A_2 \sin \tau', \qquad -\eta_r' = A_2 \cos \tau' + B_2 \sin \tau'.$$

Dieselben werden schliesslich auf die Schwingungsebene des Analysators zurückgeführt, deren Azimuth (ebenso gerechnet wie i) ψ sei. Die resultirende Intensität ist:

$$(29) \qquad \begin{cases} B^2 = [(A_1 + A_2)\cos\psi + (\varkappa_2 B_2 - \varkappa_1 B_1)\sin\psi]^2 \\ \quad + [(B_1 + B_2)\cos\psi + (\varkappa_1 A_1 - \varkappa_2 A_2)\sin\psi]^2. \end{cases}$$

Wie schon erwähnt, wurde bei den Beobachtungen ψ unverändert gelassen und nur der Compensator verstellt, also δ geändert; hierdurch kann die Intensität B^2, da sie durch die Summe zweier Quadrate gegeben ist, nicht $= 0$, sondern nur zu einem Minimum gemacht werden. Um denjenigen Werth von δ zu finden, für welchen letzteres eintritt, hat man $\partial B^2/\partial\delta$ zu bilden und $= 0$ zu setzen. Dies gibt die Gleichung:

$$0 = \Big\{(A_1 + A_2)\cos\psi + (\varkappa_2 B_2 - \varkappa_1 B_1)\sin\psi\Big\}\Big\{\cos\psi \frac{\partial(A_1 + A_2)}{\partial\delta} + \sin\psi \frac{\partial(\varkappa_2 B_2 - \varkappa_1 B_1)}{\partial\delta}\Big\}$$
$$+ \Big\{(B_1 + B_2)\cos\psi + (\varkappa_1 A_1 - \varkappa_2 A_2)\sin\psi\Big\}\Big\{\cos\psi \frac{\partial(B_1 + B_2)}{\partial\delta} + \sin\psi \frac{\partial(\varkappa_1 A_1 - \varkappa_2 A_2)}{\partial\delta}\Big\}.$$

Wenn man jetzt die obigen Ausdrücke für A_1, A_2, B_1, B_2 einführt und darin $i = 45^0$ setzt, so geht diese Gleichung nach einiger Rechnung über in:

$$0 = \{(\varkappa_2 - \varkappa_1) \cos\delta \left(1 - \cos(\delta_r - \delta_l)\right) + (\varkappa_2 + \varkappa_1) \sin\delta \sin(\delta_r - \delta_l)\} \cos 2\psi$$
$$- \{\tfrac{1}{2}(\varkappa_2 + \varkappa_1)^2 \sin\delta \cos(\delta_r - \delta_l) + (\varkappa_2^2 - \varkappa_1^2) \cos\delta \sin(\delta_r - \delta_l)\} \sin 2\psi,$$

woraus folgt:

$$(30) \quad \operatorname{tg}\delta = \frac{\varkappa_2 - \varkappa_1}{\varkappa_2 + \varkappa_1} \cdot \frac{\left(1 - \cos(\delta_r - \delta_l)\right) \cos 2\psi - \frac{\varkappa_2 + \varkappa_1}{2} \sin(\delta_r - \delta_l) \sin 2\psi}{\frac{\varkappa_2 + \varkappa_1}{2} \cos(\delta_r - \delta_l) \sin 2\psi - \sin(\delta_r - \delta_l) \cos 2\psi}.$$

Da hiernach $\operatorname{tg}\delta$ von ψ abhängt, so müssen sich die relativ dunklen Streifen beim Drehen des Analysators verschieben, wie es die Beobachtung ergab. — Bei den Messungen war der Analysator so gestellt, dass die Compensatorstreifen vor der Compression des Quarzprismas völlig dunkel waren; es war demnach $\psi = 135^0 + \frac{1}{2}\delta^0 D$ oder $= 45^0 + \frac{1}{2}\delta^0 D$, also:

$$\cos 2\psi = \pm \sin D\delta^0, \qquad \sin 2\psi = \mp \cos D\delta^0.$$

Ferner ist:

$$\delta_l - \delta_r = 2\pi D \left(\frac{1}{\lambda_l} - \frac{1}{\lambda_r}\right) = \frac{\pi D n_x^{0\,3}}{\lambda} \cdot \frac{\omega_r^2 - \omega_l^2}{v^2}$$

$$= \frac{\pi D n_x^{0\,3}}{\lambda} \cdot \frac{\omega_r^{0\,2} - \omega_l^{0\,2}}{v^2} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{\sin u \sin v}{\sin^2 \Omega} x\right)^2} = - D\delta^0 \sqrt{1 + \left(\frac{\sin u \sin v}{\sin^2 \Omega} x\right)^2}.$$

Hier ist die Wellennormale die erste Mittellinie, also $u = v = \Omega$, und es wird:

$$\delta_r - \delta_l = D\delta^0 \sqrt{1 + x^2}, \quad \frac{\varkappa_2 + \varkappa_1}{2} = \sqrt{1 + x^2}, \quad \frac{\varkappa_2 - \varkappa_1}{\varkappa_2 + \varkappa_1} = \frac{x}{\sqrt{1 + x^2}}.$$

Setzt man diese Werthe ein, so ergibt sich:

$$(30') \quad \operatorname{tg}\delta = \frac{-x}{\sqrt{1 + x^2}} \cdot \frac{\left(1 - \cos(D\delta^0\sqrt{1 + x^2})\right) \sin D\delta^0 + \sqrt{1 + x^2} \sin(D\delta^0\sqrt{1 + x^2}) \cos D\delta^0}{\sqrt{1 + x^2} \cos(D\delta^0\sqrt{1 + x^2}) \cos D\delta^0 + \sin(D\delta^0\sqrt{1 + x^2}) \sin D\delta^0},$$

worin $D\delta^0$ die doppelte Drehung der Polarisationsebene in dem nicht comprimirten Quarzprisma bezeichnet [1]), und $x = (\omega_x^2 - \omega_y^2)/(\omega_l^{02} - \omega_r^{02})$ ist. Vor der Compression ist $x = 0$, folglich $\operatorname{tg}\delta = 0$, es kann dann also auch $\delta = 0$ gesetzt

1) Hier und in ähnlichen Fällen ist D statt D^0 gesetzt, da die sehr geringe Dickenänderung bei der Compression vernachlässigt werden kann.

werden, und somit bedeutet δ direct diejenige Verzögerung der vertical schwingenden Welle gegen die horizontal schwingende, welche nach der Belastung im Compensator hinzugefügt werden muss, um den dunklen Streifen an seine ursprüngliche Stelle zurückzuführen. Lässt man $\omega_r{}^0 = \omega_l{}^0$ werden, d. h. die Circularpolarisation verschwinden, so wird $\operatorname{tg}\delta = -\operatorname{tg}(D\delta^0\sqrt{1+x^2}) = +\operatorname{tg}(\delta_y - \delta_x)$, wie es sein muss. — Die beobachtete Grösse ist δ, die zu berechnende x; man hat also für letztere eine transcendente Gleichung aufzulösen.

Es ist nun noch x durch die Constanten a_{hk} auszudrücken. Da hier $X_x = p$, $Y_y = \cdots = X_y = 0$ ist, so folgt aus den Formeln (26):

$$x_x = -s_{11}p, \quad y_y = -s_{12}p, \quad z_z = -s_{13}p, \quad y_z = -s_{14}p, \quad z_x = x_y = 0.$$

Streng genommen fällt das Coordinatensystem x, y, z hier nicht mit dem Coordinatensystem x^0, y^0, z^0 zusammen, da B_{23} und B_{31} nicht $=0$ sind; wenn man aber kleine Grössen zweiter Ordnung vernachlässigt, so kann man von jener Abweichung absehen und $\omega_x{}^2 = B_{11}$, $\omega_y{}^2 = B_{22}$ setzen. Es ergibt sich dann aus den Formeln (20):

$$\text{(31)} \qquad \omega_y{}^2 - \omega_x{}^2 = p\{(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12}) + 2a_{14}s_{14}\}.$$

Demnach bestimmt sich die Constantencombination

$$\text{(31')} \qquad C_1 = \frac{1}{v^2}\{(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12}) + 2a_{14}s_{14}\}$$

aus x nach der Gleichung:

$$\text{(31'')} \qquad C_1 = -\frac{\omega_l{}^{0^2} - \omega_r{}^{0^2}}{pv^2}x = -\frac{\delta^0}{\pi}\cdot\frac{\lambda}{n_x{}^{03}}\cdot\frac{BD}{P}\cdot x.$$

Nachstehende Tabelle gibt die am Prisma I bei vier verschiedenen Aufstellungen, denen die einzelnen Horizontalreihen entsprechen, und bei zwei Belastungen beobachteten Verschiebungen des Compensatorstreifens an, ausgedrückt in Umgängen der Mikrometerschraube. Die Mittelwerthe aus diesen Zahlen sollen mit Δ', nach der Division durch den Streifenabstand $= 23{,}77$ mit Δ, ferner die Belastungen mit Q bezeichnet werden. Die Ueberschriften der Verticalreihen: L. Rd., M., R. Rd. bedeuten die Stellen des Prismas (linker Rand, Mitte, rechter Rand), an welchen die darunter stehenden Streifenverschiebungen beobachtet wurden; durch φ_1 und φ_2 sollen die beiden um

90° verschiedenen Stellungen des Polarisators angedeutet werden. Die siebente und achte Columne enthalten die Mittelwerthe für die einzelnen Aufstellungen und die Gesammtmittel Δ_1' und Δ_2'. In derselben Weise werden die Resultate der Compensatormessungen an den übrigen Prismen angegeben werden.

	Aufst.	$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$			Mittel	
		L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = Q_1$	1.	2,27	2,17	1,97	2,26	2,19	1,99	2,14	
= 5040 g	2.	2,22	2,12	2,08	2,17	2,12	2,065	2,13	Δ_1'
	3.	2,11	2,17	2,16	2,13	2,10	2,17	2,14	= 2,09
	4.	1,97	1,95	1,95	1,92	1,92	1,98	1,95	
$Q = Q_2$	1.	3,18	2,96	2,90	3,14	3,02	2,94	3,02	
= 7550 g	2.	3,29	3,10	3,04	3,15	3,15	3,055	3,13	Δ_2'
	3.	3,19	3,31	3,28	3,22	3,14	3,23	3,23	= 3,08
	4.	2,94	2,90	3,02	2,89	2,93	3,01	2,95	

Bei der vierten Aufstellung wurden erheblich kleinere Werthe beobachtet, als bei den übrigen; bei derselben stand das Prisma, welches nicht genau senkrecht zur optischen Axe geschnitten war, etwas schräg gegen die einfallenden Lichtstrahlen, d. h. so, dass letztere nicht genau senkrecht zu den Prismenflächen, aber möglichst parallel der Hauptaxe hindurchgingen; daher sind jene kleineren Werthe vielleicht richtiger, als die übrigen. Der Sinn der Streifenverschiebung entsprach, wie bei allen übrigen Quarzprismen, einer Verzögerung der parallel der Druckrichtung (vertical) schwingenden Welle gegen die senkrecht dazu (horizontal) schwingende. Daher ist, wenn man das Gesammtmittel benutzt,

$$\delta = -360^0 \cdot \frac{2{,}09}{23{,}77} = -31^0\,40' \text{ für } Q = Q_1,$$

$$\delta = -360^0 \cdot \frac{3{,}08}{23{,}77} = -46^0\,40' \text{ für } Q = Q_2.$$

Man findet dann aus der transcendenten Gl. (30), in welcher $D\delta^0 = 2 \,.\, 2{,}52 \,.\, 21{,}67^0 = 109^0\,12'$ zu setzen ist,

$$x = x_2 = +0{,}868 \text{ für } Q = Q_2, \quad x = x_1 = +0{,}585 \text{ für } Q = Q_1,$$

und hieraus nach der Methode der kleinsten Quadrate, also nach der Formel:

$$\bar{x} = \frac{Q_1 x_1 + Q_2 x_2}{Q_1^2 + Q_2^2} \cdot \frac{29{,}5}{120} \cdot B,$$

den Werth: $x = \bar{x} = +1{,}421 \,.\, 10^{-4}$ für $pD = 1$.

Rückwärts folgt hieraus $x_2 = 0{,}8705$, $x_1 = 0{,}581$.

Mit Benutzung von:

$$\frac{\delta^0}{\pi} = \frac{21{,}67}{90}, \qquad \lambda = 589{,}2 \,.\, 10^{-6}, \qquad n_x{}^0 = 1{,}5442, \qquad D = 2{,}52$$

findet man: $\qquad C_1 = -1{,}391 \,.\, 10^{-8}$.

Benutzt man dagegen die Beobachtungen bei der vierten Aufstellung allein, nach welchen $\delta_1 = -29^0\,33'$, $\delta_2 = -44^0\,40'$ ist, so wird $x_2 = 0{,}828$, $x_1 = 0{,}547$, woraus folgt:

$$\bar{x} = 1{,}357 \,.\, 10^{-4}, \qquad C_1 = -1{,}332 \,.\, 10^{-8}.$$

(Rückwärts aus $\bar{x}$ berechnet: $x_2 = 0{,}824$, $x_1 = 0{,}556$).

Ertheilt man den Beobachtungsreihen 1, 2, 3 zusammen ebensoviel Gewicht wie der vierten Reihe allein, so erhält man:

$$(32) \qquad C_1 = -1{,}37 \,.\, 10^{-8}.$$

Dieser Werth soll später zur Berechnung der Constanten benutzt werden.

Bei den Prismen II und II* ist die Richtung B parallel der optischen Axe; allein es konnten an diesen Prismen keine Compensatormessungen angestellt werden, weil der dunkle Streifen schon bei ganz geringem Drucke zu undeutlich wurde. Dagegen wurden sowohl an diesen beiden Prismen (in der Richtung B), als auch am Prisma I (in der Richtung D) die Durchmesser der Interferenzringe im convergenten polarisirten Lichte gemessen, aus deren Aenderung bei der Compression sich ebenfalls C_1 berechnen lässt. Diese Beobachtungen, welche keine grosse Genauigkeit gestatteten und daher nur zur Controle der vorstehenden dienten, werden weiter unten mitgetheilt werden.

Prisma II und II*. Beobachtungsrichtung $\parallel D$. Nach den Formeln (26) ist:

$$x_x = -s_{11}p, \quad y_y = -s_{12}p, \quad z_z = -s_{13}p, \quad y_z = -s_{14}p, \quad z_x = x_y = 0,$$

und für die hier in Betracht kommenden Geschwindigkeiten ω_x und ω_z gelten, da man wieder $\omega_x{}^2 = B_{11}$, $\omega_z{}^2 = B_{33}$ setzen kann, nach (20) die Gleichungen:

$$\omega_x{}^2 - \omega_x{}^{02} = -p\,(a_{11}s_{11} + a_{12}s_{12} + a_{13}s_{13} + a_{14}s_{14}),$$
$$\omega_z{}^2 - \omega_z{}^{02} = -p\,\big(a_{31}(s_{11} + s_{12}) + a_{33}s_{13}\big).$$

Zur Abkürzung werde gesetzt:

$$(33)\quad \begin{cases} \dfrac{\omega_x^{0^2} - \omega_x^2}{p v^2} = \dfrac{1}{v^2}(a_{11}s_{11} + a_{12}s_{12} + a_{13}s_{13} + a_{14}s_{14}) = C_2, \\ \dfrac{\omega_z^{0^2} - \omega_z^2}{p v^2} = \dfrac{1}{v^2}\big(a_{31}(s_{11} + s_{12}) + a_{33}s_{13}\big) = C_3. \end{cases}$$

Die in der Formel (22) mit n_1^0 und n_2^0 bezeichneten Brechungscoëfficienten sind hier die beiden Hauptbrechungscoëfficienten

$$n_x^0 = 1{,}5442 \quad \text{und} \quad n_z^0 = 1{,}5533;$$

ferner ist $D - D^0 = D y_y = - D^0 s_{12} p = - s_{12} P/B$, welcher Ausdruck für $Q = 7550$ g den Werth $+ 1 . 10^{-4}$ hat.

Es folgen die Ergebnisse der Compensatormessungen.

		$\varphi = \varphi_1$ L. Rd.	$\varphi = \varphi_1$ M.	$\varphi = \varphi_1$ R. Rd.	$\varphi = \varphi_2$ L. Rd.	$\varphi = \varphi_2$ M.	$\varphi = \varphi_2$ R. Rd.	Mittel	
Pr. II.	$Q = Q_1$ 1.	5,01	5,19	5,33	5,02	5,06	5,36	5,16	Δ_1'
	2.	4,50	5,09	5,89	4,32	5,01	5,78	5,10	=5,13
	$Q = Q_2$ 1.	7,51	7,70	7,90	7,46	7,56	7,99	7,69	Δ_2'
	2.	6,79	7,72	8,75	6,62	7,57	8,65	7,68	=7,685
Pr. II*.	$Q = Q_1$ 1.	4,91	5,10	5,32	4,91	5,06	5,51	5,135	Δ_1'
	2.	5,09	5,15	5,14	5,03	5,16	5,09	5,11	=5,12
	$Q = Q_2$ 1.	7,33	7,59	8,01	7,16	7,57	8,06	7,62	Δ_2'
	2.	7,42	7,69	7,75	7,43	7,66	7,69	7,605	=7,61

Der aus Δ_1' und Δ_2' nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Werth von Δ für $pD = 1$ soll immer mit $\overline{\Delta}$ bezeichnet werden; demnach ist:

$$\overline{\Delta} = \frac{Q_1 \Delta_1' + Q_2 \Delta_2'}{Q_1^2 + Q_2^2} \cdot \frac{1}{23{,}77} \cdot \frac{29{,}5}{120} \cdot B,$$

und bedeutet $2\pi\overline{\Delta}$ die relative Verzögerung, welche auf einer Strecke von 1 mm innerhalb des Prismas eintritt, wenn auf 1 qmm der Druck $p = 1$ g ausgeübt wird. — Man findet

für Pr. II: $\overline{\Delta} = 0{,}527 . 10^{-4}$, (rückwärts berechnet $\Delta_1' = 5{,}13$, $\Delta_2' = 7{,}68$);
„ „ II*: $\overline{\Delta} = 0{,}523 . 10^{-4}$, („ „ $\Delta_1' = 5{,}09$, $\Delta_2' = 7{,}635$).

Nimmt man aus den beiden Werthen von $\overline{\Delta}$ das arithmetische Mittel $0{,}525 . 10^{-4}$, so ergibt sich nach (24) folgende Gleichung zwischen C_2 und C_3:

$$(34)\qquad 1{,}149\, C_3 - 1{,}130 . C_2 = 1{,}886 . 10^{-8}.$$

M e s s u n g e n d e r a b s o l u t e n V e r z ö g e r u n g e n konnten nur am Prisma II ausgeführt werden. In der nachstehenden

Tabelle sind die Streifenverschiebungen δ' und -abstände a in Trommeltheilen der das Fernrohr drehenden Mikrometerschraube angegeben; die durch eine besondere Beobachtungsreihe ermittelte sehr geringe Correction, welche wegen der Drehung des Holzklotzes beim Belasten erforderlich war, ist dabei schon berücksichtigt. Mit δ ist die Verschiebung, ausgedrückt in Theilen des Streifenabstandes, bezeichnet, $2\pi . \delta = 2\pi . \delta'/a$ ist also die absolute Verzögerung; der untere Index von δ entspricht demjenigen des zugehörigen ω. Diese Bemerkungen gelten auch für die Angaben der absoluten Verzögerungen bei den übrigen Prismen. — Die Belastung war hier $= 7550$ g.

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd.
δ_z'	8,51 (8,43—8,68)	8,00 (7,84—8,32)	8,30 (8,22—8,43)	δ_x'	4,03 (3,93—4,19)	3,96 (3,84—4,08)	3,82 (3,77—3,95)
a	12,95	12,97	13,81	a	12,92	12,67	13,50
δ_z	0,656	0,616	0,600	δ_x	0,312	0,312	0,283
Mittel:	$\delta_z = 0,624$				$\delta_x = 0,302$		

Die Verzögerung δ_z wurde auch bei der Belastung 5040 g gemessen und dabei sehr annähernd dem Drucke proportional gefunden. Benutzt man das Verhältniss $\delta_x : \delta_z$, so erhält man nach (24) folgende zweite Gleichung zwischen C_2 und C_3:

(35) $$3,474\, C_3 - 7,06\, C_2 = 1,724 . 10^{-8}.$$

Aus dieser Gleichung in Verbindung mit dem Resultate der Compensatormessungen am Prisma II allein folgt:

$$C_2 = 1,098 . 10^{-8}, \qquad C_3 = 2,736 . 10^{-8},$$

während man aus δ_x und δ_z direct nach Gl. (23), wenn man $\lambda = 589,2 . 10^{-6}$ setzt, erhält:

$$C_2 = 1,093 . 10^{-8}, \qquad C_3 = 2,712 . 10^{-8}.$$

Für einen kleineren Werth von λ würde man C_2 und C_3 noch kleiner finden; daraus ist zu schliessen, dass auch bei den Messungen der absoluten Verzögerungen λ gleich der Wellenlänge des Natriumlichtes gesetzt werden kann. — Aus den Gleichungen (35) und (34) ergeben sich die definitiven Werthe:

(36) $$C_2 = 1,091 . 10^{-8}, \qquad C_3 = 2,721 . 10^{-8}.$$

Anmerkung. Compensatormessungen am Prisma II in der Richtung D wurden auch mit rothem Lichte (erhalten durch ein rothes Glas) angestellt. Einer Wellenlänge entsprachen dabei 26,14 Umdrehungen der Schraube am Compensator, woraus sich $\lambda = 647 . 10^{-6}$ ergibt. Da das rothe Licht nicht sehr homogen war, so musste das Prisma III vorgestellt werden, um den Gangunterschied der beiden Wellen zu verkleinern. Die Beobachtungen ergaben nachstehende Resultate.

	$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$			Mittel
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.	
$Q = Q_1$	4,62	5,37	5,90	4,65	5,38	5,91	$\Delta_1' = 5{,}31$
$Q = Q_2$	7,10	7,85	8,29	7,09	7,86	8,37	$\Delta_2' = 7{,}78$

Hieraus folgt $\overline{\Delta} = 0{,}4885 . 10^{-4}$ gegen $0{,}527 . 10^{-4}$ für Na-Licht; es ist also auch $C_3 - C_2$ für das benutzte rothe Licht ungefähr im Verhältniss 927 : 100 kleiner, als für Na-Licht; dieses Verhältniss ist wenig vom umgekehrten Verhältniss der Wellenlängen verschieden. Dieses Resultat ist aber wegen der Ungleichförmigkeit der Compression bei den Beobachtungen, aus denen es abgeleitet ist, wenig zuverlässig; spätere, nach einer anderen Methode angestellte Beobachtungen ergaben eine viel geringere Abhängigkeit der Grössen $C_2 - C_3$ und $C_4 - C_5$ von der Wellenlänge.

Prisma III. Beobachtungsrichtung $\| D$ (d. i. $\|$ der y^0-Axe). Nach (25) und (26) ist:

$$x_x = y_y = -p s_{13}, \quad z_z = -p s_{33}, \quad y_z = z_x = x_y = 0,$$

also: $D - D^0 = D^0 . y_y = -\frac{P}{B} s_{13}$ ($= 0{,}91 . 10^{-4}$ für $Q = 7550$ g). ferner nach (20):

$$\omega_x^2 = B_{11} = \omega_x^{0\,2} - p\,(a_{11} s_{13} + a_{12} s_{13} + a_{13} s_{33}),$$
$$\omega_z^2 = B_{33} = \omega_z^{0\,2} - p\,(2 a_{31} s_{13} + a_{33} s_{33}).$$

Es soll gesetzt werden:

$$(37) \quad \begin{cases} \dfrac{\omega_x^{0\,2} - \omega_x^2}{p v^2} = \dfrac{1}{v^2}(a_{11} s_{13} + a_{12} s_{13} + a_{13} s_{33}) = C_4, \\ \dfrac{\omega_z^{0\,2} - \omega_z^2}{p v^2} = \dfrac{1}{v^2}(2 a_{31} s_{13} + a_{33} s_{33}) = C_5. \end{cases}$$

Die Ergebnisse der Compensatormessungen sind folgende.

		$\varphi = \varphi_1$ L.Rd.	$\varphi = \varphi_1$ M.	$\varphi = \varphi_1$ R.Rd.	$\varphi = \varphi_2$ L.Rd.	$\varphi = \varphi_2$ M.	$\varphi = \varphi_2$ R.Rd.	Mittel	
$Q = Q_1$	1.	5,22	5,30	5,50	5,33	5,40	5,41	5,36	
	2.	5,58	5,19	5,22	5,37	5,23	5,20	5,30	Δ_1'
	3.	5,23	5,28	5,52	5,38	5,30	5,13	5,31	= 5,32
	[4.	4,76	5,19	5,55	4,75	5,21	5,67	5,19]	
$Q = Q_2$	1.	7,98	8,02	8,21	7,89	8,07	8,14	8,05	
	2.	8,15	7,87	7,96	8,09	7,89	7,85	8,00	Δ_2'
	3.	7,66	7,96	8,39	7,81	7,89	8,06	7,96	= 8,00
	[4.	7,22	7,98	8,45	7,23	7,83	8,57	7,88]	

Die Mittelwerthe Δ_1' und Δ_2' sind nur aus den drei ersten Beobachtungsreihen gebildet, weil bei der vierten die Compression zu ungleichförmig war. Man erhält:

$\bar{\Delta} = 0{,}547 \,.\, 10^{-4}$; (daraus rückwärts berechnet $\Delta_1' = 5{,}33$, $\Delta_2' = 7{,}995$).

Nach (24) folgt hieraus:

$$1{,}130\, C_4 - 1{,}150\, C_5 = 1{,}987 \,.\, 10^{-8}. \tag{38}$$

Die Messungen der absoluten Verzögerungen bei der Belastung Q_1 ergaben:

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd
δ_x'	6,05 (5,99—6,14)	5,54 (5,36—5,67)	5,59 (5,50—5,66)	δ_z'	1,61 (1,49—1,74)	1,53 (1,50—1,57)	1,31 (1,29—1,33)
a	12,51	12,41	12,37	a	12,47	12,59	12,30
δ_x	0,483	0,445	0,450	δ_z	0,131	0,124	0,109

Mittel: $\delta_x = 0{,}459$ $\qquad\qquad$ $\delta_z = 0{,}121$

Hieraus erhält man direct unter der Annahme $\lambda = 589{,}2 \,.\, 10^{-6}$:

$$C_4 = 1{,}86 \,.\, 10^{-8}, \qquad C_5 = 0{,}182 \,.\, 10^{-8}.$$

Aus $\delta_x : \delta_z$ ergibt sich nach (24) die Gleichung:

$$1{,}37\, C_4 - 5{,}275\, C_5 = 1{,}711 \,.\, 10^{-8}; \tag{39}$$

aus dieser in Verbindung mit (38) folgen die später zu benutzenden Werthe:

$$C_4 = 1{,}930 \,.\, 10^{-8}, \qquad C_5 = 0{,}179 \,.\, 10^{-8}. \tag{40}$$

Prisma IV. Beobachtungsrichtung $\parallel D$. Nach (25) und (26) wird:

$$x_x = -p\,(s_{12} \sin^2\alpha + s_{13} \cos^2\alpha + \tfrac{1}{2} s_{14} \sin 2\alpha),$$
$$y_y = -p\,(s_{11} \sin^2\alpha + s_{13} \cos^2\alpha - \tfrac{1}{2} s_{14} \sin 2\alpha),$$
$$z_z = -p\,(s_{13} \sin^2\alpha + s_{33} \cos^2\alpha),$$
$$y_z = -p\,(\tfrac{1}{2} s_{44} \sin 2\alpha - s_{14} \sin^2\alpha), \qquad z_x = x_y = 0.$$

Darin ist $\alpha = 44^0 40'$, $\sin 2\alpha$ kann daher $= 1$ gesetzt werden. Die Dickenänderung ist $D - D^0 = D^0 x_x = (P/B).3{,}67.10^{-8}$ und beträgt z. B. für $Q = Q_1$ $2{,}25.10^{-4}$ mm.

Nach (20) ist B_{23} von Null verschieden, das Symmetrieaxensystem erfährt also eine geringe Drehung um die x^0-Axe; indessen ist mit genügender Genauigkeit $\omega_x^2 = B_{11}$, $\omega_y^2 = B_{22}$, $\omega_z^2 = B_{33}$ zu setzen. Bei den Messungen der Verzögerungen in der Richtung von D (d. i. $\parallel$ der x^0-Axe) kommt jene Drehung überhaupt nicht in Betracht; die Constantencombinationen, welche durch diese Messungen ermittelt werden, sind, wie sich aus den Formeln (22) ergibt,

$$(41)\begin{cases} \dfrac{{\omega_y^0}^2 - \omega_y^2}{p v^2} = \dfrac{a_{11}}{v^2}(s_{11}\sin^2\alpha + s_{13}\cos^2\alpha - \tfrac{1}{2}s_{14}) \\ + \dfrac{a_{12}}{v^2}(s_{12}\sin^2\alpha + s_{13}\cos^2\alpha + \tfrac{1}{2}s_{14}) + \dfrac{a_{13}}{v^2}(s_{13}\sin^2\alpha + s_{33}\cos^2\alpha) \\ \qquad + \dfrac{a_{14}}{v^2}(s_{14}\sin^2\alpha - \tfrac{1}{2}s_{44}) = C_6, \\ \dfrac{{\omega_z^0}^2 - \omega_z^2}{p v^2} = \dfrac{a_{31}}{v^2}\left((s_{11} + s_{12})\sin^2\alpha + 2 s_{13}\cos^2\alpha\right) \\ + \dfrac{a_{33}}{v^2}(s_{13}\sin^2\alpha + s_{33}\cos^2\alpha) = C_3 \sin^2\alpha + C_5 \cos^2\alpha = C_7. \end{cases}$$

Nachstehende Tabelle enthält die bei der Belastung Q_1 beobachteten absoluten Verzögerungen.

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd.
δ_y'	6,93 (6,84—7,09)	6,12 (6,04—6,19)	6,04 (5,96—6,13)	δ_z'	7,03 (6,94—7,13)	5,98 (5,86—6,14)	5,75 (5,61—5,85
a	12,46	12,37	12,23	a	12,81	12,09	11,99
δ_y	0,553	0,492	0,490	δ_z	0,545	0,492	0,476

Mittel: $\delta_y = 0{,}512$ $\qquad$ $\delta_z = 0{,}504$

Aus diesen Werthen ergibt sich nach (23), wenn man $\lambda = 589{,}2.10^{-6}$ annimmt,

$$(42)\qquad C_6 = 1{,}580.10^{-8}, \qquad C_7 = 1{,}492.10^{-8}.$$

Hier mussten die absoluten Verzögerungen selbst zur Berechnung von C_6 und C_7 benutzt werden, weil die Berechnung dieser Grössen nach (24) aus dem Verhältniss und der Differenz von δ_y und δ_z wegen der Kleinheit der letzteren zu ungenau geworden wäre, und weil auch die Compensatorbeob-

achtungen selbst zu unsicher waren. Um die letzteren im vorliegenden Falle überhaupt ausführen zu können, musste nämlich zwischen den Compensator und das comprimirte Prisma eine senkrecht zur optischen Axe geschnittene Quarzplatte von geeigneter Dicke gestellt werden, welche die Schwingungsrichtungen der aus dem Compensator austretenden Wellen ungefähr um 135° drehte und sie also den Schwingungsrichtungen im zu untersuchenden Prisma annähernd parallel machte. Die benutzte Quarzplatte drehte aber um ca. 6° zu wenig, und infolge dessen war der dunkle Streifen im Compensator sehr verwaschen, sodass die Einstellung ungenau wurde. Ausserdem haben bei dem sehr geringen Gangunterschiede, welcher hier zu messen war, eine seitliche Neigung der Platte und andere Umstände beträchtliche Fehler zur Folge. Die Resultate der Compensatormessungen sind:

		$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$			Mittel	
		L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 7550$ g	1.	0,465	0,415	0,45	0,47	0,39	0,48	0,445	$\varDelta_1'$
	2.	0,44	0,415	0,415	0,39	0,395	0,415	0,412	$= 0,43$
$Q = 9890$ g	1.	0,605	0,595	0,69	0,66	0,485	0,69	0,62	$\varDelta_2'$
	2.	0,62	0,52	0,54	0,53	0,515	0,545	0,545	$= 0,58$

Hieraus folgt: $\overline{\varDelta} = 0,030 . 10^{-4}$,

dagegen aus den absoluten Verzögerungen $\overline{\varDelta} = 0,013 . 10^{-4}$; der Sinn der relativen Verzögerung stimmt aber wenigstens überein.

Beobachtungsrichtung $\parallel B$. Die Geschwindigkeiten der beiden Wellen, welche sich in dieser Richtung fortpflanzen, mögen mit ω_L und ω_D bezeichnet werden, indem durch den Index wie früher die Normale der Polarisationsebene angedeutet wird. Dann ist $\omega_D = \omega_x$, und aus (20) ergibt sich:

$$\omega_x^2 = \omega_x^{0\,2} - p . \{a_{11}(s_{12}\sin^2\alpha + s_{13}\cos^2\alpha + \tfrac{1}{2}s_{14}) + a_{12}(s_{11}\sin^2\alpha + s_{13}\cos^2\alpha - \tfrac{1}{2}s_{14}) \\ + a_{13}(s_{13}\sin^2\alpha + s_{33}\cos^2\alpha) - a_{14}(s_{14}\sin^2\alpha - \tfrac{1}{2}s_{44})\}.$$

Ferner ist:

$$\omega_L^2 = \frac{a^2 + c^2}{2} + \frac{a^2 - c^2}{2}\cos(u + v),$$

wo a und c die grösste und kleinste Hauptlichtgeschwindigkeit, und u, v die Winkel zwischen der Wellennormale und den

optischen Axen bezeichnen. Hier ist die Ebene der optischen Axen entweder die xz- oder die yz-Ebene; in beiden Fällen findet man, wenn β den Winkel zwischen der Wellennormale und der z-Axe bedeutet:

$$\omega_L{}^2 = \frac{\omega_y{}^2 + \omega_z{}^2}{2} + \frac{\omega_y{}^2 - \omega_z{}^2}{2} \cos 2\beta.$$

Nun ist $\beta = \frac{1}{2}\pi + \alpha + \Phi_x$, wo α der früher eingeführte Winkel ($= 44^0\,40'$) und Φ_x die Drehung ist, welche die z-Axe bei der Compression von der z^0-Axe gegen die $-y^0$-Axe hin erleidet; letztere Drehung ist hier sehr klein und daher nach Formel (14) gegeben durch:

$$\Phi_x = \frac{B_{23}}{B_{22} - B_{33}} \quad \text{oder} \quad = \frac{B_{23}}{\omega_y{}^2 - \omega_z{}^2}.$$

Demnach wird:

$$\frac{\omega_y{}^2 - \omega_z{}^2}{2} \cos 2\beta = -\frac{\omega_y{}^2 - \omega_z{}^2}{2} \cos 2\alpha + B_{23} \sin 2\alpha,$$

$$\begin{aligned} \omega_L{}^2 &= \omega_y{}^2 \sin^2\alpha + \omega_z{}^2 \cos^2\alpha + B_{23} \sin 2\alpha \\ &= \omega_L{}^{0 2} + (\omega_y{}^2 - \omega_y{}^{0 2}) \sin^2\alpha + (\omega_z{}^2 - \omega_z{}^{0 2}) \cos^2\alpha + B_{23} \sin 2\alpha; \end{aligned}$$

$\sin 2\alpha$ kann $= 1$ gesetzt werden.

Wendet man die Formeln (20) an, so erhält man für die durch die Messung der Verzögerungen bestimmbaren Grössen $(\omega_x{}^{0 2} - \omega_x{}^2)/pv^2$ und $(\omega_L{}^{0 2} - \omega_L{}^2)/pv^2$ folgende Ausdrücke:

$$(43)\left\{\begin{aligned} &\frac{\omega_x{}^{0 2} - \omega_x{}^2}{pv^2} = \frac{a_{11}}{v^2}(s_{12} \sin^2\alpha + s_{13} \cos^2\alpha + \tfrac{1}{2}s_{14}) \\ &+ \frac{a_{12}}{v^2}(s_{11} \sin^2\alpha + s_{13} \cos^2\alpha - \tfrac{1}{2}s_{14}) + \frac{a_{13}}{v^2}(s_{13} \sin^2\alpha + s_{33} \cos^2\alpha) \\ &\qquad - \frac{a_{14}}{v^2}(s_{14} \sin^2\alpha - \tfrac{1}{2}s_{44}) = C_8, \\ &\frac{\omega_L{}^{0 2} - \omega_L{}^2}{pv^2} = C_6 \sin^2\alpha + C_7 \cos^2\alpha + \frac{a_{41}}{v^2}((s_{12} - s_{11}) \sin^2\alpha + s_{14}) \\ &\qquad + \frac{a_{44}}{v^2}(\tfrac{1}{2}s_{44} - s_{14} \sin^2\alpha) = C_9. \end{aligned}\right.$$

Die hier in Betracht kommende Dickenänderung ist:

$$(B - B^0) = B.(y_y \cos^2\alpha + z_z \sin^2\alpha - \tfrac{1}{2}y_z) = \frac{P}{D} \cdot 0{,}025 \,.\, 10^{-8},$$

also sehr gering gegen diejenige in den früheren Fällen. Bei den Compensatorbeobachtungen wurde, um die starke Aenderung des Gangunterschiedes mit der Richtung in der yz-Ebene

aufzuheben, das Prisma V so vor das Prisma IV gestellt, dass die einander entsprechenden Kanten parallel und die optischen Axen zu einander nahezu senkrecht waren, bei welcher Anordnung die isochromatischen Curven im convergenten Lichte concentrische Ellipsen sind, in deren Mittelpunkte der Gangunterschied ein Minimum ist. Bei den Messungen der absoluten Verzögerungen mussten dagegen die optischen Axen im Prisma IV und dem zur Compensation daneben gestellten Prisma V parallel sein, da sich sonst schon bei einer ganz geringen gemeinsamen Neigung der beiden Prismen nach vorn oder hinten der Gangunterschied der beiden extraordinären Wellen merklich geändert hätte.

Resultate der Compensatormessungen:

		$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$			Mittel	
		L.Rd.	M.	R.Rd.	L.Rd.	M.	R.Rd.		
$Q = 2550$ g	1.	3,43	3,18	2,88	3,47	3,10	2,88	3,16	$\varDelta_1'$
	2.	2,91	3,13	3,17	2,99	3,10	3,22	3,08	$= 3,12$
$Q = 3950$ g	1.	5,23	4,80	4,45	5,17	4,79	4,40	4,81	$\varDelta_2'$
	2.	4,57	4,70	4,88	4,63	4,66	4,89	4,72	$= 4,76$

Hieraus ergibt sich:

$\bar{\varDelta} = 0,311 \cdot 10^{-4}$; (daraus berechnet: $\varDelta_1' = 3,09$, $\varDelta_2' = 4,78$);

ferner aus der einen Gleichung (24), in welcher $n_1{}^0 = n_x{}^0$, $n_2{}^0 = \frac{1}{2}(n_x{}^0 + n_z{}^0)$ zu setzen ist,

(44) $$3,69 \cdot C_8 - 3,72 \cdot C_9 = 3,67 \cdot 10^{-8}.$$

Bei der Belastung $Q = 5040$ g wurden folgende absolute Verzögerungen beobachtet:

	L. Rd.	M.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	M.	R. Rd.
δ_x	6,99 6,89—7,06)	7,06 (6,99—7,14)	7,16 (7,00—7,39)	7,34 (7,21—7,46)	δ_L'	3,84 (3,70—3,90)	3,78 (3,65—3,90,	3,94 (3,91—3,99)	3,94 (3,83—4,03)
a	12,87	12,95	12,95	12,95	a	13,04	12,83	12,90	12,92
δ_x	0,543	0,545	0,553	0,567	δ_L	0,295	0,294	0,306	0,305

Mittel: $\delta_x = 0,552$ $\delta_L = 0,300$

Die directe Berechnung aus δ_x und δ_L ergibt:

$$C_8 = 2,101 \cdot 10^{-8}, \qquad C_9 = 1,164 \cdot 10^{-8},$$

und aus $\delta_x : \delta_L$ folgt nach (24):

(45) $$4,62\, C_8 - 8,56\, C_9 = 0,0291 \cdot 10^{-8}.$$

Aus (44) und (45) findet sich:

$$C_8 = 2{,}172 . 10^{-8}, \qquad C_9 = 1{,}168 . 10^{-8}. \tag{46}$$

Es sei noch erwähnt, dass auch die verticale Verschiebung welche die im convergenten polarisirten (homogenen) Lichte auf der Schmalseite des Prismas sichtbaren Interferenzcurven (schwach gekrümmte horizontal liegende Streifen) bei der Compression erleiden, gemessen wurde; der daraus berechnete Werth von $\overline{\Delta}$ war um ein Geringes kleiner als der mittelst des Compensators gefundene. Dasselbe gilt für das Prisma V.

Prisma V. Nach (25) und (26) ist:

$$\begin{aligned} x_x &= -p\,(s_{12} \sin^2\alpha' + s_{13} \cos^2\alpha' - \tfrac{1}{2} s_{14} \sin 2\alpha'), \\ y_y &= -p\,(s_{11} \sin^2\alpha' + s_{13} \cos^2\alpha' + \tfrac{1}{2} s_{14} \sin 2\alpha'), \\ z_z &= -p\,(s_{13} \sin^2\alpha' + s_{33} \cos^2\alpha'), \\ y_z &= +p\,(s_{14} \sin^2\alpha' + \tfrac{1}{2} s_{44} \sin 2\alpha'), \qquad z_x = x_y = 0, \end{aligned}$$

wo $\alpha' = 44^0$ ist.

Diese Ausdrücke, und folglich auch ω_x^2, ω_y^2, ω_z^2 und B_{23}, erhält man aus den entsprechenden, für das Prisma IV angegebenen einfach dadurch, dass man $-\alpha' = -44^0$ an Stelle von $\alpha = 44^0 40'$ und $-\frac{1}{2}\sin 2\alpha'$ an Stelle des dort bei s_{14} und s_{44} stehenden Factors $\frac{1}{2}$ setzt.

Beobachtungsrichtung $\parallel D$. Die absoluten Verzögerungen konnten nicht gemessen werden, und die Compensatorbeobachtungen, deren Ergebnisse nachstehend angegeben sind, waren fast noch unsicherer, als die entsprechenden am Pr. IV.

		$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$			Mittel	
		L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 7550$ g	1.	0,15	0,135	0,12	0,13	0,12	0,08	0,123	Δ_1'
	2.	0,19	0,15	0,11	0,17	0,205	0,105	0,155	$= 0{,}14$
$Q = 9890$ g	1.	0,165	0,155	0,165	0,155	0,155	0,12	0,154	Δ_2'
	2.	0,275	0,29	0,17	0,245	0,25	0,125	0,224	$= 0{,}19$

$$\overline{\Delta} = -0{,}00975 . 10^{-4}.$$

Der Werth von $\overline{\Delta}$ ist hier negativ, weil die Beobachtungen eine Verzögerung der extraordinären Welle gegen die ordinäre ergaben. In der Formel (22) ist $\omega_1 = \omega_y$, $\omega_2 = \omega_z$ zu

setzen, und es ist $(\omega_y^{0\,2} - \omega_y^2)/p v^2 = C_6'$, $(\omega_z^{0\,2} - \omega_z^2)/p v^2 = C_7'$, wenn man mit C_6', C_7' die aus C_6, C_7 durch Vertauschung von α mit $-\alpha'$ und des Factors $\frac{1}{2}$ mit $-\frac{1}{2}\sin 2\alpha'$ hervorgehenden Ausdrücke bezeichnet. Ferner ist für $pD = 1$:

$$D - D^0 = \frac{y_y}{p} = -0{,}344 \, . \, 10^{-4};$$

die Compression $\parallel L$ bewirkt also eine Contraction in der Richtung D. — Aus den mitgetheilten Compensatormessungen ergibt sich demnach die Relation:

$$\overline{\varDelta} = \frac{1}{2\lambda}\{C_6' n_x^{0\,3} - C_7' n_z^{0\,3}\} - \frac{n_x^{\,0} - n_z^{\,0}}{\lambda} \cdot 0{,}344 \, . \, 10^{-4} = -0{,}00975 \, . \, 10^{-4},$$

$$(47) \qquad \frac{1}{2\lambda}\{C_6' n_x^{0\,3} - C_7' n_z^{0\,3}\} = -\,0{,}0103 \, . \, 10^{-4}.$$

Es wurde auch versucht, $\overline{\varDelta}$ dadurch zu bestimmen, dass die Durchmesser der im convergenten Lichte sichtbaren gleichseitigen Hyperbeln vor und nach der Compression gemessen wurden; allein die Aenderungen dieser Durchmesser waren so gering, dass nicht einmal ihr Sinn festgestellt werden konnte.

Beobachtungsrichtung $\parallel B$. Die durch Messung der Verzögerungen bestimmbaren Constantencombinationen sind:

$$(48) \quad \begin{cases} \dfrac{\omega_x^{0\,2} - \omega_x^2}{p v^2} = C_8', \\ \dfrac{\omega_L^{0\,2} - \omega_L^2}{p v^2} = C_6' \sin^2\alpha' + C_7' \cos^2\alpha' \\ \qquad + \sin 2\alpha' \cdot \Big\{ \dfrac{a_{41}}{v^2}\left((s_{11} - s_{12}) \sin^2\alpha' + \frac{1}{2} s_{14} \sin 2\alpha'\right) \\ \qquad + \dfrac{a_{44}}{v^2}\left(s_{14} \sin^2\alpha' + \frac{1}{2} s_{44} \sin 2\alpha'\right)\Big\} = C_9', \end{cases}$$

wo C_8' durch die oben angegebene Vertauschung aus C_8 hervorgeht. Die in Rechnung zu bringende Dickenänderung ist:

$$B - B^0 = B^0(y_y \cos^2\alpha' + z_z \sin^2\alpha' + y_z \cdot \tfrac{1}{2}\sin 2\alpha') = \frac{P}{D} \cdot 0{,}123 \, . \, 10^{-8}.$$

Ueber die Beobachtungen selbst gilt Aehnliches, wie das bei Prisma IV Gesagte.

Resultate der Compensatormessungen:

		$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$			Mittel
		L.Rd.	M.	R.Rd.	L.Rd.	M.	R.Rd.		
$Q = 2550$ g	1.	4,68	4,26	4,14	4,64	4,31	4,21	4,37	Δ_1'
	2.	4,49	4,35	4,38	4,37	4,36	4,49	4,41	$= 4,39$
$Q = 3950$ g	1.	7,08	6,93	6,61	6,94	6,97	6,77	6,875	Δ_2'
	2.	6,69	6,82	7,11	6,65	6,87	7,15	6,88	$= 6,88$

$\overline{\Delta} = 0{,}445 \,.\, 10^{-4}$; (rückwärts ber. $\Delta_1' = 4{,}43$, $\Delta_2' = 6{,}86$).

Hieraus folgt die Gleichung:

(49) $$3{,}69\, C_8' - 3{,}72\, C_9' = 5{,}25 \,.\, 10^{-8}.$$

Messungen der absoluten Verzögerungen bei der Belastung $Q = 5040$ g:

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd.
δ_x'	8,30 (8,08—8,48)	8,06 (8,02—8,12)	7,22 (7,04—7,33)	δ_L'	2,84 (2,74—2,89)	2,99 (2,93—3,11)	2,86 (2,76—3,00)
a	12,97	13,05	12,67	a	12,78	12,95	12,92
δ_x	0,642	0,619	0,572	δ_L	0,224	0,233	0,223

Mittel: $\delta_x = 0{,}611$ $\delta_L = 0{,}227$

(Einige Beobachtungen mit rothem Lichte ergaben für den linken Rand $\delta_x = 0{,}58$, $\delta_L = 0{,}21$.)

Aus δ_x und δ_L erhält man nach (23) unter der Annahme $\lambda = 589{,}2 \,.\, 10^{-6}$:

$$C_8' = 2{,}302 \,.\, 10^{-8}, \qquad C_9' = 0{,}826 \,.\, 10^{-8}.$$

Die aus $\delta_x : \delta_L$ nach (24) abgeleitete Gleichung ist:

(50) $$3{,}495\, C_8' - 9{,}48\, C_9' = 0{,}218 \,.\, 10^{-8};$$

aus dieser und (49) folgt:

(51) $$C_8' = 2{,}222 \,.\, 10^{-8}, \qquad C_9' = 0{,}797 \,.\, 10^{-8}.$$

Prisma VI. Aus (25) und (26) folgt:

(52) $$\begin{cases} x_x = -p\,(s_{11} \sin^2\alpha'' + s_{13} \cos^2\alpha'') = -5{,}51 \,.\, p \,.\, 10^{-8}, \\ y_y = -p\,(s_{12} \sin^2\alpha'' + s_{13} \cos^2\alpha'') = +1{,}56 \,.\, p \,.\, 10^{-8}, \\ z_z = -p\,(s_{13} \sin^2\alpha'' + s_{33} \cos^2\alpha'') = -4{,}20 \,.\, p \,.\, 10^{-8}, \\ y_z = -p s_{14} \sin^2\alpha'' = +2{,}08 p \,.\, 10^{-8},\quad z_x = -\tfrac{1}{2} p s_{44} \sin 2\alpha'' = -9{,}83 p \,.\, 10^{-8}, \\ x_y = -p s_{14} \sin 2\alpha'' = +4{,}23 p \,.\, 10^{-8}. \end{cases}$$

Hieraus erhält man nach den Formeln (20) die Grössen $B_{11} - \omega_x^{0\,2}$, $B_{22} - \omega_x^{0\,2}$, $B_{33} - \omega_z^{0\,2}$, B_{23}, B_{31}, B_{12}, welche hier sämmtlich von Null verschieden sind. Es ist nun zunächst die

Lage des neuen Symmetrieaxensystems zu bestimmen. Die cubische Gl. (8) für $\operatorname{tg}\psi$ geht bei Vernachlässigung der Grössen von der Ordnung B_{23}^2 über in:

$$\left\{\operatorname{tg}\psi - \frac{B_{11}-B_{33}}{B_{22}-B_{33}}\frac{B_{23}}{B_{31}}\right\}\cdot\left\{\operatorname{tg}^2\psi - \frac{B_{22}-B_{11}}{B_{12}}\operatorname{tg}\psi - 1\right\} = 0.$$

Da die z-Axe hier nur sehr wenig von der z^0-Axe abweicht, also ϑ sehr klein ist, so ist derjenige Werth für $\operatorname{tg}\psi$ zu wählen, für welchen der erste Factor verschwindet; es ist also:

$$(52) \qquad \operatorname{tg}\psi = \frac{B_{11}-B_{33}}{B_{22}-B_{33}}\cdot\frac{B_{23}}{B_{31}} \quad \text{oder auch} \quad \operatorname{tg}\psi = \frac{B_{23}}{B_{31}},$$

da man mit der sonst immer angewendeten Genauigkeit $B_{11}-B_{33}=B_{22}-B_{33}$ setzen kann. Hierdurch ist ψ bis auf $\pm\pi$ bestimmt, und zwar sind diese zwei Werthe vom Drucke unabhängig. — In derselben Annäherung erhält man (aus denjenigen Gleichungen, aus welchen Gl. (8) abgeleitet wurde):

$$(54) \qquad \operatorname{tg}\vartheta = \frac{-B_{31}}{(\omega_x^{0\,2}-\omega_z^{0\,2})\cos\psi} = \frac{-B_{23}}{(\omega_x^{0\,2}-\omega_z^{0\,2})\sin\psi}.$$

Hiernach ist ϑ so klein, dass $\cos\vartheta$ immer $=1$ gesetzt werden kann. Die Formel (10) für $\operatorname{tg}2\varphi$ geht über in:

$$(55) \quad \left\{ \begin{aligned} \operatorname{tg}2\varphi &= \frac{(B_{11}-B_{22})\sin 2\psi - 2B_{12}\cos 2\psi}{(B_{11}-B_{22})\cos 2\psi + 2B_{12}\sin 2\psi} \\ &= \operatorname{tg}\left(2\psi - \operatorname{arctg}\frac{2B_{12}}{B_{11}-B_{22}}\right): \end{aligned} \right.$$

Durch (55) ist $\psi-\varphi$ bis auf ein Vielfaches von $\frac{1}{2}\pi$ bestimmt; man wählt am besten denjenigen Werth, für welchen $\pi+\psi-\varphi$, d. i. die Drehung des Symmetrieaxensystems um die z^0-Axe, möglichst klein wird. Dieser Werth ist wieder (in erster Annäherung) vom Drucke unabhängig. — Nachdem ψ, ϑ, φ aus den Gleichungen (53), (54) und (55) berechnet sind, findet man die Richtungscosinus $\alpha_1, \ldots\ldots \gamma_3$ nach den Formeln (7); von denselben sind nur γ_1, γ_2, α_3, β_3 vom Drucke abhängig, d. h. demselben proportional, und γ_3 ist $=1$ zu setzen. Die Hauptlichtgeschwindigkeiten ω_x, ω_y, ω_z sind aus den Gleichungen (11) zu berechnen. Aus denselben erhält man die Geschwindigkeiten ω_o und ω_e der beiden sich in einer Richtung, welche in Bezug auf das Coordinatensystem x, y, z die Richtungscosinus μ_1, ν_1, π_1 hat, fortpflanzenden Wellen nach den Formeln:

(56) $\omega_o^2 = \omega_x^2\mu_2^2 + \omega_y^2\nu_2^2 + \omega_z^2\pi_2^2, \quad \omega_e^2 = \omega_x^2\mu_3^2 + \omega_y^2\nu_3^2 + \omega_z^2\pi_3^2.$

in welchen μ_2, ν_2, π_2 die Richtungscosinus der Schwingungsrichtung der extraordinären Welle, μ_3, ν_3, π_3 diejenigen der Schwingungsrichtung der ordinären Welle bezeichnen.[1]) Zur Bestimmung dieser Richtungscosinus dienen die Gleichungen:

$$(57)\begin{cases} \mu_2\mu_3\omega_x^2 + \nu_2\nu_3\omega_y^2 + \pi_2\pi_3\omega_z^2 = 0, & \mu_2\mu_3 + \nu_2\nu_3 + \pi_2\pi_3 = 0, \\ \mu_1\mu_2 + \nu_1\nu_2 + \pi_1\pi_2 = 0, & \mu_2^2 + \nu_2^2 + \pi_2^2 = 1, \\ \mu_1\mu_3 + \nu_1\nu_3 + \pi_1\pi_3 = 0, & \mu_3^2 + \nu_3^2 + \pi_3^2 = 1. \end{cases}$$

Beobachtungsrichtung $\parallel D$. Die Richtung D ist die y Axe, folglich:

$$(58) \qquad \mu_1 = \alpha_2, \quad \nu_1 = \beta_2, \quad \pi_1 = \gamma_2.$$

Es werde gesetzt:

$$(59) \qquad \frac{\omega_x^{0\,2} - \omega_o^2}{p v^2} = C_{10}, \qquad \frac{\omega_z^{0\,2} - \omega_e^2}{p v^2} = C_{11};$$

hier ist ω_e^0 mit ω_z^0 identisch, weil die Normale der Schwingungsebene der extraordinären Welle vor der Compression die z^0-Axe ist.

Die Dickenzunahme ist:

$$D - D^0 = D^0 y_y = \frac{P}{B} \cdot 1{,}56 \,.\, 10^{-8};$$

(daraus folgt z. B. $(D - D^0)/\lambda = 0{,}162$ für $Q = 7550$ g.)

Beobachtet wurden nur die absoluten Verzögerungen. da die Compensatormessungen dieselben Schwierigkeiten boten, wie bei Prisma IV und V. Die Resultate der Messungen folgen nachstehend; die Belastung war $= 7550$ g.

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd.
δ_o'	4,99 (4,81—5,10)	4,80 (4,60—4,91)	5,15 (5,03—5,21)	δ_e'	4,87 (4,76—5,01)	4,93 (4,85—4,98)	5,05 (5,03—5,07)
a	13,02	12,93	12,83	a	12,84	12,59	12,14 [2])
δ_o	0,381	0,369	0,399	δ_e	0,377	0,389	0,413
Mittel:	$\delta_o = 0{,}386$				$\delta_e = 0{,}393$ [2])		

1) Als ordinäre Welle ist hier diejenige bezeichnet, welche in die ordinäre Welle übergeht, wenn man das Medium in ein optisch einaxiges übergehen lässt, d. h. den Druck aufhebt.

2) Der Streifenabstand $a = 12{,}14$ ist wahrscheinlich zu klein; nimmt man an, dass derselbe in Wirklichkeit etwa $= 12{,}50$ gewesen sei, so wird der Mittelwerth von $\delta_e = 0{,}388$.

Hieraus erhält man nach Gl. (23), wieder unter der Annahme $\lambda = 589{,}2 \,.\, 10^{-6}$, für C_{10} und C_{11} folgende Werthe:

$$(60)\begin{cases} C_{10} = 1{,}555 \,.\, 10^{-8}; \\ C_{11} = 1{,}555 \,.\, 10^{-8} \text{ oder, wenn der Werth } \delta_e = 0{,}388 \text{ benutzt wird, } = 1{,}530 \,.\, 10^{-8}. \end{cases}$$

Beobachtungsrichtung $\parallel B$. Zufolge der unter 2, A angegebenen Orientirung der Richtung L ist hier:

$$(61)\begin{cases} \mu_1 = -\alpha_1 \cos\alpha'' + \alpha_3 \sin\alpha'', \quad \nu_1 = -\beta_1 \cos\alpha'' + \beta_3 \sin\alpha'', \\ \pi_1 = -\gamma_1 \cos\alpha'' + \gamma_3 \sin\alpha'', \end{cases}$$

wobei $\alpha'' = 44^1/_2{}^0$ ist. Es werde gesetzt:

$$(62) \qquad \frac{\omega_x{}^{0^2} - \omega_o^2}{p v^2} = C_{12}, \qquad \frac{\omega_e{}^{0^2} - \omega_e^2}{p v^2} = C_{13};$$

dabei ist $\omega_e^{0^2} = \omega_x^{0^2} \sin^2\alpha'' + \omega_z^{0^2} \cos^2\alpha''$.

Die Dickenzunahme in der Richtung B ist:

$$B - B^0 = B(x_x \cos^2\alpha'' + z_z \sin^2\alpha'' - \tfrac{1}{2} z_x \sin 2\alpha'') = 0{,}05 \cdot \frac{P}{D} \cdot 10^{-8},$$

woraus für $Q = 5040$ folgt: $(B - B^0)/\lambda = 0{,}00706$.

Resultate der Compensatormessungen:

		$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$			Mittel	
		L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 2550$ g	1.	3,66	3,97	4,07	3,66	3,89	3,97	3,87	$\varDelta_1'$
	2.	4,135	3,92	3,67	4,14	3,875	3,855	3,93	= 3,90
$Q = 3950$ g	1.	5,72	6,23	6,32	5,75	6,105	6,33	6,076	$\varDelta_2'$
	2.	6,275	6,13	5,66	6,34	6,065	5,805	6,046	= 6,06

Daraus folgt:

$\overline{\varDelta} = 0{,}390 \,.\, 10^{-4}$, (rückwärts ber. $\varDelta_1' = 3{,}91$, $\varDelta_2' = 6{,}06$).

Die Reduction von $\varDelta$ auf $pB = 1$ durch einfache Division ist hier eigentlich nicht zulässig, da wegen der complicirten Drehung des Symmetrieaxensystems die relative Verzögerung in einer beliebigen Richtung nicht streng dem Drucke proportional ist, sondern Glieder mit p^2 enthält; indessen hat die Rechnung gezeigt, dass im vorliegenden Falle für die Richtung B die mit p^2 proportionalen Glieder äusserst klein sind, sodass die gewöhnliche Berechnung von $\overline{\varDelta}$ statthaft ist. Anderenfalls

würde das so berechnete $\overline{\varDelta}$ nicht mehr die frühere Bedeutung haben. Dasselbe gilt für die Berechnung von C_{10} und C_{11} aus den in der Richtung D gemessenen absoluten Verzögerungen und von C_{12} aus den jetzt mitzutheilenden Messungen.

Bei den Beobachtungen der absoluten Verzögerungen in der Richtung B konnten deutliche Beugungsstreifen nur bei derjenigen Stellung des Compensationsprismas (V) erhalten werden, bei welcher die optischen Axen in den beiden Prismen gekreuzt lagen. Daher sind aus dem früher erwähnten Grunde nur die Messungen für die ordinäre Welle brauchbar. Nachstehend folgen die Ergebnisse derselben für die Belastung $Q = 5040$ g.

	1. Aufstellung			2. Aufstellung		
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.
δ_o'	7,13 (6,93—7,30)	7,53 (7,40—7,75)	7,81 (7,58—8,01)	7,85 (7,72—8,06)	7,69 (7,60—7,74)	7,46 (7,39—7,55)
a	12,95	13,31	12,65	13,04	13,16	12,99
δ_o	0,552	0,567	0,620	0,602	0,584	0,575
Mittel:		0,580			0,587	

Gesammtmittel: $\delta_o = 0{,}583$

Hieraus und aus obigem Werthe von $\overline{\varDelta}$ erhält man $\delta_e = 0{,}258$ und aus δ_o und δ_e nach (23) unter der Annahme $\lambda = 589{,}2 . 10^{-6}$:

(63) $$C_{12} = 2{,}216 . 10^{-8}, \quad C_{13} = 0{,}965 . 10^{-8}.$$

D. Drehung der Schwingungsrichtungen in den Prismen IV, V, VI.

Die Schwingungsrichtungen der in der Richtung D durch die Prismen IV, V, VI hindurchgehenden Wellen müssen nach der Theorie bei der Compression eine Drehung erleiden. Bei IV und V findet diese Drehung um die x^0-Axe statt und ist nach (14) gegeben durch:

$$\Phi_x = \frac{B_{23}}{B_{22} - B_{33}} = \frac{B_{23}}{\omega_x^{0^2} - \omega_z^{0^2}},$$

wobei Φ_x positiv gerechnet ist in dem Sinne von der $+y^0$-Axe gegen die $+z^0$-Axe hin. Setzt man die für die Prismen IV und V früher angegebenen Werthe von x_x, y_y und y_z in den nach (20) für B_{23} geltenden Ausdruck $a_{41}(x_x - y_y) + a_{44} y_z$ ein, so erhält man

$$
(64)\left\{\begin{aligned}
&\text{für Prisma IV:}\quad \Phi_x = \Phi_1 = p\cdot\frac{n_m^3}{2(n_z^0 - n_x^0)}\cdot\\
&\quad\cdot\left\{\frac{a_{41}}{v^2}\left((s_{11}-s_{12})\sin^2\alpha - s_{14}\right) - \frac{a_{44}}{v^2}\left(\tfrac{1}{2}s_{44} - s_{14}\sin^2\alpha\right)\right\},\\
&\text{für Prisma V:}\quad \Phi_x = \Phi_2 = p\cdot\frac{n_m^3}{2(n_z^0 - n_x^0)}\cdot\\
&\quad\cdot\left\{\frac{a_{41}}{v^2}\left((s_{11}-s_{12})\sin^2\alpha' + s_{14}\sin 2\alpha'\right) + \frac{a_{44}}{v^2}\left(\tfrac{1}{2}s_{44}\sin 2\alpha' + s_{14}\sin^2\alpha'\right)\right\},
\end{aligned}\right.
$$

worin $n_m = \frac{1}{2}(n_x^0 + n_z^0)$ ist. Nach der unter 1. D. beschriebenen Methode wurde bei der Belastung $Q = 8950$ g beobachtet:

$$(65)\qquad \Phi_1 = +7^1/_2{}', \qquad \Phi_2 = -11'.$$

Die Ablesungen schwankten bei IV zwischen 5′ und 12′, bei V zwischen 7′ und 16′. Um die Drehung der Schwingungsrichtungen für Prisma VI zu finden, berechnet man unter Einsetzung der Werthe $\mu_1 = \alpha_2$, $\nu_1 = \beta_2$, $\pi_1 = \gamma_2$ zunächst μ_2, ν_2, π_2 aus den Gleichungen (57); dann ist die Drehung der z-Axe von der z^0-Axe gegen die x^0-Axe hin gegeben durch:

$$(66)\qquad \Phi_3 = \alpha_1\mu_2 + \beta_1\nu_2 + \gamma_1\pi_2.$$

Beobachtet wurde für $Q = 7550$ g:

$$(67)\qquad \Phi_3 = -7'\,(-6' \text{ bis } -8{,}1').$$

Wie aus den Vorzeichen von Φ_1, Φ_2, Φ_3 und der Orientirung der Prismen IV, V, VI ersichtlich ist, drehte sich bei der Compression in allen drei Fällen diejenige Schwingungsrichtung, welche ursprünglich der optischen Axe parallel war, von der Druckrichtung weg.

E. Beobachtungen im convergenten Lichte an Prisma I in der Richtung *D* und an Prisma II und II* in der Richtung *B*.

Es wurden nach der unter 1. E. erläuterten Methode die verticalen und horizontalen Durchmesser der lemniscatenähnlichen Curven gemessen, in welche die ursprünglich im Natriumlichte sichtbaren dunklen Kreise durch die Compression übergehen. Aus diesen Messungen kann man mittelst der im Folgenden angegebenen Formeln die Grösse C_1 berechnen.

Wird vorausgesetzt, dass die Schwingungsebenen der Nicols gekreuzt sind, und eine von ihnen vertical ist, wie es bei den Beobachtungen der Fall war, so ergibt sich durch eine elementare

Rechnung für die an der durch u, v bestimmten Stelle des Gesichtsfeldes wahrzunehmende Intensität der Ausdruck:

$$(68)\quad J = J^0 \frac{1 + x^2 \frac{\sin^2 u \sin^2 v}{\sin^4 \Omega} \sin^2 2\varphi}{1 + x^2 \frac{\sin^2 u \sin^2 v}{\sin^4 \Omega}} \sin^2 \left[\frac{\psi}{\cos \vartheta} \sqrt{1 + x^2 \frac{\sin^2 u \sin^2 v}{\sin^4 \Omega}} \right];$$

darin sind u, v, ϑ die Winkel, welche die Wellennormale in dem Krystallprisma mit den optischen Axen und der z^0-Axe bildet, φ ist der Winkel zwischen der Horizontalebene und der Halbirungsebene des von den beiden durch die optischen Axen und die Wellennormale gelegten Ebenen eingeschlossenen Winkels, 2Ω der Winkel zwischen den optischen Axen, welcher durch $\sin^2 \Omega = (\omega_x^2 - \omega_y^2)/(\omega_x^2 - \omega_z^2)$ gegeben ist, und ψ die Drehung der Polarisationsebene in dem undeformirten Prisma für einen parallel der optischen Axe hindurchgehenden Strahl; x hat die frühere Bedeutung, d. h. es ist $x = (\omega_x^2 - \omega_y^2)/(\omega_l^{0\,2} - \omega_r^{0\,2})$. Der zweite Factor in dem Ausdrucke für J wird nirgends $= 0$; die ganz dunklen Curven sind daher durch das Verschwinden des periodischen Factors gegeben, also durch die Gleichung:

$$\frac{\psi}{\cos \vartheta} \sqrt{1 + \left(x \cdot \frac{\sin u \sin v}{\sin^2 \Omega}\right)^2} = h\pi,$$

$$\left(\frac{x}{\sin^2 \Omega}\right)^2 \sin^2 u \sin^2 v = \left(\frac{h\pi \cos \vartheta}{\psi}\right)^2 - 1,$$

worin h eine beliebige ganze Zahl bedeutet und ψ in Bogenmaass auszudrücken ist. Zufolge dieser Gleichung sind die ganz dunklen Curven in derselben Annäherung wie bei gewöhnlichen zweiaxigen Krystallen Cassini'sche Curven.

Für die Verticalebene ist $u = \vartheta + \Omega$, $v = \vartheta - \Omega$ oder umgekehrt, es wird also $J = 0$ für die der Gleichung

$$\left(\frac{x}{\sin^2 \Omega}\right)^2 \sin^2 (\vartheta + \Omega) \sin^2 (\vartheta - \Omega) = \left(\frac{h\pi \cos \vartheta}{\psi}\right)^2 - 1$$

genügenden Werthe von ϑ. Setzt man zur Abkürzung $\psi / \pi = \psi'$ und

$$\frac{x}{\sin^2 \Omega} = \frac{\omega_x^2 - \omega_z^2}{\omega_l^{0\,2} - \omega_r^{0\,2}} = k,$$

so kann man die obige Gleichung schreiben:

$$k^2 (\sin^2 \vartheta - \sin^2 \Omega)^2 = \left(\frac{h}{\psi'}\right)^2 - 1 - \left(\frac{h}{\psi'}\right)^2 \sin^2 \vartheta.$$

Ist g die grösste in ψ' enthaltene ganze Zahl, so ist für den innersten dunklen Ring $h = g + 1$, für den nächstfolgenden $h = g + 2$. — Der am Ocularmikrometer abgelesene Durchmesser d ist proportional mit $\sin\vartheta$, also etwa $= \varrho \sin\vartheta$; der Factor ϱ bestimmt sich aus den vor der Compression gemessenen Durchmessern einiger der dunklen Kreise, für welche man ϑ^0 aus der Gleichung

$$\sin^4\vartheta^0 + \left(\frac{h}{\psi' k^0}\right)^2 \sin^2\vartheta^0 = \left(\frac{h}{\psi' k^0}\right)^2 - 1,$$

in der h, ψ' und $k^0 = (\omega_x^{0\,2} - \omega_z^{0\,2})/(\omega_l^{0\,2} - \omega_r^{0\,2})$ bekannt sind, berechnen kann. Nachdem ϱ so bestimmt ist, findet man aus den abgelesenen verticalen Durchmessern d_1, d_2 der zwei innersten dunklen Curven die entsprechenden Werthe ϑ_1, ϑ_2 und hat dann zur Berechnung von k und $\sin^2\Omega$ die zwei Gleichungen:

$$(69)\quad \begin{cases} k^2 (\sin^2\vartheta_1 - \sin^2\Omega)^2 = \left(\dfrac{g+1}{\psi'}\right)^2 \cos^2\vartheta_1 - 1, \\[2ex] k^2 (\sin^2\vartheta_2 - \sin^2\Omega)^2 = \left(\dfrac{g+2}{\psi'}\right)^2 \cos^2\vartheta_2 - 1; \end{cases}$$

aus k und $\sin^2\Omega$ erhält man $x = k \sin^2\Omega$ und aus x schliesslich C_1.

Für die Horizontalebene ist $u = v$, $\cos u = \cos v = \cos\vartheta \cos\Omega$, $\sin u \sin v = 1 - \cos^2\vartheta \cos^2\Omega$; die Werthe, welche hier ϑ auf den dunklen Curven hat, genügen daher der Gleichung:

$$k^2 (\sin^2\Omega \cos^2\vartheta + \sin^2\vartheta)^2 = \frac{h^2}{\psi'^2} \cos^2\vartheta - 1.$$

Auf Grund dieser Gleichung kann man aus den horizontalen Durchmessern der zwei innersten dunklen Curven ähnlich, wie aus den verticalen, $\sin^2\Omega$ und k berechnen.

Die auf der Breitseite des Prismas I und den Schmalseiten der Prismen II und II* gemessenen Ringdurchmesser, ausgedrückt in Theilen des Maassstabes, sind in der folgenden Tabelle angegeben:

		Pr. I.		Prisma II.										Pr. II*.	
	$Q =$	0	Q_3	0	Q_2	0	Q_2	0	Q_2	0	Q_1	0	Q_1	0	Q_2
Verticale Durchmesser	1. Curve	11,8	13,4	7,4	9,6	7,5	9,6	7,5	9,4	7,5	9,8	7,5	8,6	7,75	9,70
	2. Curve	16,5	17,9	11,6	12,9	11,8	13,0	11,5	12,7	11,6	13,3	11,6	12,1	11,55	12,8
Horizontale Durchmesser	1. Curve	11,7	9,8	7,4	4,4	7,5	4,3	7,4	5,0	7,5	4,3	7,5	5,9	7,7	5,1
	2. Curve	16,6	15,5	11,4	9,6	11,5	9,7	11,4	9,9	11,6	9,8	11,6	10,4	11,55	10,1

Darin ist: $Q_1 = 5040\,g$, $Q_2 = 7550\,g$, $Q_3 = 8960\,g$.

Es ergibt sich:

für Pr. I: $\psi' = \frac{1}{3,3}$, $g = 0$, $\varrho = 75,4$;

für Pr. II: $\psi' = \frac{1}{1,655}$, $g = 0$, $\varrho = 73,9$ im Mittel;

für Pr. II*: $\psi' = \frac{1}{1,657}$, $g = 0$, $\varrho = 76,3$;

ferner ist $k^0 = 127,3$. Man erhält daher aus den gemessenen verticalen Ringdurchmessern mittelst der Gl. (69) folgende Werthe für $-C_1 . 10^8$: 1,323; 1,385, 1,234, 1,414; 1,440. Bildet man aus denselben den Mittelwerth in der Weise, dass jede einzelne Beobachtungsreihe (Verticalreihe der Tabelle) gleiches Gewicht erhält, so ergibt sich:

$$C_1 = -1,367 . 10^{-8},$$

also fast derselbe Werth, welcher aus den Compensatormessungen berechnet wurde. — Aus den horizontalen Durchmessern ergeben sich durchweg beträchtlich kleinere Werthe von C_1; es ist aber zu bemerken, dass die Messungen derselben viel unsicherer waren, als die der verticalen Durchmesser, theils weil die dunklen Curven an den betreffenden Stellen weniger scharf waren, theils weil die Stellung des Analysators auf die horizontalen Durchmesser grossen Einfluss hat.

Bei den Prismen II und II* erscheinen bei parallelen Nicols mit verticaler oder horizontaler Schwingungsrichtung zwei relativ dunkle Punkte, welche, wie sich durch die Berechnung von J für diesen Fall zeigen lässt, an denjenigen Stellen liegen, wo die optischen Axen des comprimirten Prismas scheinbar austreten. Durch Messung des Abstandes dieser zwei Punkte erhält man direct $\sin \Omega$.

Es wurde auf diese Weise gefunden

bei Pr. II für $Q = Q_2$: $\sin^2 \Omega = 0,00665$, daraus $C_1 =$ ca. $-1,39 . 10^{-8}$;
" Pr. II* " $Q = Q_2$: $\sin^2 \Omega = 0,0061$, " $C_1 =$ ca. $-1,27$ " ;
" Pr. II* " $Q = Q_1$: $\sin^2 \Omega = 0,0042$, " $C_1 =$ ca. $-1,35$ " .

Der Axenwinkel $2\,\Omega$ ist hiernach beim Drucke $p = 2500\,g$ ungefähr $= 9^0\,20'$.

Anmerkung 1. Die im Vorhergehenden mitgetheilten Beobachtungen wurden im Natriumlichte angestellt. Bei Anwendung von weissem Lichte zeigte sich, dass die Farbe in

den beiden Axenaustrittspunkten immer merklich dieselbe war, wie vor der Compression im Mittelpunkte der Ringe, was schon Hr. Mach mit Hülfe einer genaueren Beobachtungsmethode gefunden hat. Diese Beobachtung berechtigt dazu, die Grösse δ^0 oder $\omega_l^0 - \omega_r^0$ als bei der Compression constant zu betrachten, wie es im Vorhergehenden immer geschehen ist; streng richtig wird jedoch diese Annahme schwerlich sein, da sich δ^0 bekanntlich mit der Temperatur ziemlich stark ändert.

Anmerkung 2. Am Prisma I wurde in der Richtung D noch eine andere Art von Beobachtungen angestellt, welche eine gewisse Controle des Werthes von C_1 gestattet. Es wurde hierbei Natriumlicht benutzt und der Polarisator und Analysator ebenso angebracht, wie bei den Compensatormessungen; zwischen den Polarisator und das Krystallprisma wurde aber ein Viertelundulationsglimmerblättchen mit horizontal und vertical liegenden Schwingungsrichtungen (oder ein Fresnel'sches Parallelepiped) gestellt, um den beiden Componenten des einfallenden Strahles eine gegenseitige Verzögerung $\delta = \pm \frac{1}{2}\pi$ zu ertheilen. Dann konnte dem Polarisator eine solche Stellung gegeben werden, dass nur ein elliptisch polarisirter Strahl durch das comprimirte Quarzprisma hindurchging, was daran erkannt wurde, dass bei jeder Stellung des Analysators das Prisma ebenso hell erschien, wie das Gesichtsfeld zwischen den Nicols neben dem Prisma. Ist $\delta = \pm \frac{1}{2}\pi$, so geht nur der linke oder nur der rechte Strahl hindurch, je nachdem $\operatorname{tg} i = \pm \varkappa_1$ oder $= \mp \varkappa_2$ ist, wo i wie früher das Azimuth der Schwingungsebene des Polarisators bezeichnet. Vor der Compression muss $i = \pm 45^0$ resp. $= \mp 45^0$ sein, damit jene Gleichheit der Intensität eintritt. Bei der Belastung $Q = 7550$ g musste der Polarisator bei verschiedenen Beobachtungen um $18^0 30'$ bis $20^0 50'$ aus seiner Anfangsstellung gedreht werden, um die Intensitäten wieder gleich zu machen. — Aus den Compensatormessungen folgt für diese Belastung $x = 0,854$, und hieraus nach der für einen der z^0-Axe parallelen Strahl geltenden Formel $\varkappa_1 = \sqrt{1 + x^2} - x$ der Werth $\varkappa_1 = 0,461 = \operatorname{ctg} 65^0 15'$; jene Drehung müsste hiernach $= 20^0 15'$ sein.

Diese Beobachtungsmethode ist jedoch nicht genau genug, um zur Bestimmung von C_1 dienen zu können; erstens müsste

nämlich die relative Verzögerung δ sehr genau $= \frac{1}{2}\pi$ gemacht werden, zweitens müsste das Licht wirklich genau parallel der z^0-Axe durch das Quarzprisma hindurchgehen, und endlich wäre auch eine sehr gleichförmige Compression erforderlich.

E. Berechnung der Constanten und Prüfung der Theorie.

Es wurde davon Abstand genommen, die acht Constanten nach der Methode der kleinsten Quadrate aus sämmtlichen Beobachtungen zu berechnen, weil diese Rechnung sehr umständlich gewesen wäre (C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}, Φ_3 würden sich durch die Constanten a_{hk} sehr complicirt ausdrücken), und weil auch nicht alle Beobachtungen gleich zuverlässig waren; es sollen daher C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_9 und C_9' zur Constantenberechnung benutzt werden, von welchen Grössen nur C_6 von der etwas willkürlichen Annahme über λ, welche bei der Berechnung der absoluten Verzögerungen gemacht werden musste, beeinflusst wird. Wie sich obige acht Grössen durch die Constanten a_{hk} ausdrücken, ist unter (31'), (33), (37), (41), (43) und (48) angegeben; ihre aus den Beobachtungen abgeleiteten Zahlenwerthe finden sich unter (32), (36), (40), (42), (46) und (51). Die Werthe der s_{hk} sind im Abschnitte 2.B. angeführt. — Man findet aus C_3 und C_5:

$$(70)\begin{cases} a_{31} = 0{,}258\,.\,v^2, \qquad a_{33} = 0{,}098\,.\,v^2, \\ \text{sodann aus } C_1,\ C_2,\ C_4,\ C_6: \\ a_{11} = 0{,}138\,.\,v^2,\ a_{12} = 0{,}250\,.\,v^2,\ a_{13} = 0{,}259\,.\,v^2,\ a_{14} = -0{,}029\,.\,v^2, \\ \text{endlich aus } C_9 \text{ und } C_9': \\ a_{41} = -0{,}042\,.\,v^2, \quad a_{44} = -0{,}0685\,.\,v^2. \end{cases}$$

Die dritte Stelle dieser Werthe ist bereits unsicher; verhältnissmässig am grössten ist die Unsicherheit bei a_{14} und a_{41}, auf deren Werthe auch die erwähnte Verfügung über λ erheblichen Einfluss hat.

Aus den so gefundenen Werthen der a_{hk} kann man nun mit Hülfe der unter (40), (43), (48), (47) und (64) mitgetheilten, resp. angedeuteten Ausdrücke die Grössen C_7, C_8, C_8', $C_6' - C_7'(\nu_z^0/\nu_x^0)^3$, Φ_1, Φ_2 berechnen; nachstehend sind die so berechneten Werthe mit den aus den Beobachtungen abgeleiteten, die unter (42), (46), (51), (47), (65) angegeben sind und kurz als „beobachtet" bezeichnet werden mögen, zusammengestellt.

	$C_7 . 10^8$	$C_8 . 10^8$	$C_8' . 10^8$	$\left(C_6' - C_7'\left(\frac{n_z^0}{n_x^0}\right)^3\right) . 10^8$	Φ_1	Φ_2
Beobachtet:	**1,492**	**2,172**	**2,222**	**−0,033**	**+7,4′**	**−11′**
Berechnet:	**1,436**	**2,149**	**2,234**	**+0,040**	**+7′**	**−13,3′**

Die grosse Abweichung des berechneten von dem beobachteten Werthe von $C_6' - C_7'(n_z^0/n_x^0)^3$ erklärt sich wohl aus der schon früher hervorgehobenen grossen Unsicherheit der betreffenden Messungen. Bei den übrigen Grössen ist die Uebereinstimmung so gut, wie in Anbetracht der zahlreichen Fehlerquellen und der Ungenauigkeit der Beobachtungen selbst zu erwarten war.

Für das Prisma VI erhält man bei Benutzung der unter (70) angegebenen Werthe der a_{hk} und der unter (52) angegebenen von $x_x, \ldots y_z, \ldots$ zunächst:

$$B_{11} - \omega_x^{0\,2} = -1{,}516 \,.\, 10^{-8} p v^2, \qquad B_{22} - \omega_x^{0\,2} = -2{,}189 \,.\, 10^{-8} p v^2,$$
$$B_{33} - \omega_z^{0\,2} = -1{,}427 \,.\, 10^{-8} p v^2,$$
$$B_{23} = +0{,}154 \,.\, 10^{-8} p v^2, \quad B_{31} = +0{,}496 \,.\, 10^{-8} p v^2, \quad B_{12} = +0{,}048 \,.\, 10^{-8} p v^2.$$

Weiter ergibt sich aus (53), (54) und (55):

$$\psi = -162^0\,45', \quad \vartheta = +1{,}053 \,.\, 10^{-6} \,.\, p = +3{,}62' \cdot \frac{p}{1000}, \quad \varphi = 13^0\,12',$$

hieraus nach den Formeln (7):

$$\alpha_1 = \beta_2 = 0{,}9975, \quad \alpha_2 = -\beta_1 = 0{,}0706, \quad \alpha_3 = +1{,}03 p \,.\, 10^{-6},$$
$$\beta_3 = +0{,}240 p \,.\, 10^{-6},$$
$$\gamma_1 = -1{,}01 p \,.\, 10^{-6}, \quad \gamma_2 = -0{,}311 p \,.\, 10^{-6}, \quad \gamma_3 = 1.$$

Setzt man diese Werthe in die Gl. (11) ein, so folgt:

$$\frac{\omega_x^2}{v^2} = \frac{\omega_x^{0\,2}}{v^2} - 1{,}525\, p \,.\, 10^{-8} + 0{,}48 \cdot \left(\frac{p}{1000}\right)^2 \cdot 10^{-8},$$
$$\frac{\omega_y^2}{v^2} = \frac{\omega_x^{0\,2}}{v^2} - 2{,}195\, p \,.\, 10^{-8},$$
$$\frac{\omega_z^2}{v^2} = \frac{\omega_z^{0\,2}}{v^2} - 1{,}429\, p \,.\, 10^{-8} + 0{,}54 \cdot \left(\frac{p}{1000}\right)^2 \cdot 10^{-8}.$$

Bei ω_y^2/v^2 ist das mit p^2 proportionale Glied von vornherein als verschwindend klein weggelassen; aber auch bei ω_x^2/v^2 und ω_z^2/v^2 ist dieses Glied so klein, dass es für die bei den Beobachtungen angewendeten Drucke p (der grösste war = 2490 g) vernachlässigt werden kann.

Für die Beobachtungen in der Richtung D findet man aus den Gleichungen (57):

$$\mu_2 = 0{,}9975, \quad \nu_2 = -0{,}0706;$$

π_2 kann $= 0$ gesetzt werden, ebenso μ_3 und ν_3, also $\pi_3 = 1$. Daher ergeben die Gleichungen (56) bei Berücksichtigung von (59):

$$C_{10} = 1{,}526 \,.\, 10^{-8}, \quad C_{11} = 1{,}428 \,.\, 10^{-8}.$$

Für die $\| B$ durch das Prisma hindurchgehenden Wellen wird für den Druck $p = 1660$ g, bei welchem die absoluten Verzögerungen gemessen wurden, nach (61):

$$\mu_1 = -0{,}714, \quad \nu_1 = +0{,}0509, \quad \pi_1 = +0{,}703,$$

und hieraus ergibt sich nach (57):

$$\mu_2 = -0{,}0712, \quad \nu_2 = -0{,}9974, \quad \pi_2 = -0{,}00008,$$
$$\mu_3 = +0{,}701, \quad \nu_3 = -0{,}0501, \quad \pi_3 = +0{,}711,$$

ferner nach (56):

$$\frac{\omega_o^2}{v^2} = \frac{\omega_x^{0^2}}{v^2} - 0{,}364 \,.\, 10^{-4}, \quad \frac{\omega_e^2}{v^2} = \frac{\omega_e^{0^2}}{v^2} - 0{,}163 \,.\, 10^{-4}.$$

Hieraus folgt gemäss der in (62) gegebenen Definition von C_{12} und C_{13}:

$$C_{12} = 2{,}192 \,.\, 10^{-8}, \quad C_{13} = 0{,}982 \,.\, 10^{-8}.$$

Endlich findet sich aus (66) für $Q = 7550$ oder $p = 2485$ g:

$$\Phi_3 = -8{,}6'.$$

Nachstehende Zusammenstellung dient zur Vergleichung der soeben berechneten Werthe mit den aus den Beobachtungen direct abgeleiteten, welche unter (60), (63) und (67) angegeben wurden.

	$C_{10} \,.\, 10^8$	$C_{11} \,.\, 10^8$	$C_{12} \,.\, 10^8$	$C_{13} \,.\, 10^8$	Φ_3
Beobachtet:	1,555	1,555 (1,530)	2,216	0,965	$-7'$
Berechnet:	1,526	1,428	2,192	0,982	$-8{,}6'$

Ausser bei C_{11} ist die Uebereinstimmung vollkommen befriedigend.

F. Discussion über die für Quarz gefundenen Resultate.

Da nach dem Vorhergehenden die Resultate der zur Prüfung der Theorie benutzten Beobachtungen mit den entspre-

chenden theoretisch berechneten Grössen im Ganzen befriedigend übereinstimmen, so ist anzunehmen, dass die unter (70) angegebenen Werthe der Constanten a_{hk} den wahren ziemlich nahe kommen, und dass also die Aenderung des Fresnel'schen Ovaloids im Quarz durch eine beliebige Deformation für Natriumlicht annähernd durch folgende Ausdrücke bestimmt ist:

$$
\begin{aligned}
B_{11} &= \omega_x^{0\,2} + \{0,138\,x_x + 0,250\,y_y + 0,259\,z_z - 0,029\,y_z\}\,.\,v^2,\\
B_{22} &= \omega_x^{0\,2} + \{0,250\,x_x + 0,138\,y_y + 0,259\,z_z + 0,029\,y_z\}\,.\,v^2,\\
B_{33} &= \omega_z^{0\,2} + \{0,258\,(x_x + y_y) + 0,098\,z_z\}\,v^2,\\
B_{23} &= -\{0,042\,(x_x - y_y) + 0,0685\,y_z\}\,v^2,\\
B_{31} &= -\{0,0685\,z_x + 0,042\,x_y\}\,v^2,\\
B_{12} &= -\{0,029\,z_x \;+ 0,056\,x_y\}\,v^2.
\end{aligned}
$$

Zunächst fällt auf, dass fast genau $a_{31} = a_{13}$ ist; a_{14} und a_{41} haben sich zwar nicht gleich, aber doch beide negativ und dem absoluten Werthe nach klein ergeben. Es liesse sich daher wohl vermuthen, dass hier die Relation $a_{hk} = a_{kh}$, welche ja a priori wahrscheinlich ist, wenn auch kein theoretischer Grund für dieselbe gefunden werden konnte, in der That erfüllt sei. Es wurde daher versucht, ob man etwa ebenso gute Uebereinstimmung der theoretischen und experimentellen Resultate erhält, wenn man in den Gleichungen (20) $a_{31} = a_{13}$ und $a_{41} = a_{14}$ setzt. Man findet dann aus den beobachteten Werthen von C_1, C_3, C_4, C_5, C_8 und C_9 folgende Werthe der sechs Constanten:

$$
\frac{a_{11}}{v^2} = 0,1345, \quad \frac{a_{12}}{v^2} = 0,2485, \quad \frac{a_{13}}{v^2} = 0,2575, \quad \frac{a_{33}}{v^2} = 0,098,
$$
$$
\frac{a_{14}}{v^2} = -\,0,0324, \quad \frac{a_{44}}{v^2} = -\,0,0593.
$$

Hier ist nahezu $a_{44} = (a_{11} - a_{12})/2$, welche Relation für hexagonale Krystalle erfüllt ist. — Nachstehend sind die unter der neuen Annahme berechneten Grössen C und Φ mit den „beobachteten“ zusammengestellt.

	$C_2 . 10^8$	$C_7 . 10^8$	$C_8 . 10^8$	$C_8' . 10^8$	$C_9' . 10^8$	$C_{10} . 10^8$	$C_{11} . 10^8$	$C_{12} . 10^8$	$C_{13} . 10^8$	Φ_1	Φ_2	Φ_3
Beobachtet:	1,091	1,492	2,172	2,222	0,797	1,555	1,555 (1,530)	2,216	0,965	+7,4'	−11'	−7'
Berechnet:	1,064	1,436	2,101	2,253	0,873	1,501	1,429	2,173	1,020	+7'	−11,4'	−8'

Die Uebereinstimmung ist (ausser bei den Drehungen) fast durchweg schlechter, als bei der früheren Berechnung; demnach scheint beim Quarz die Relation $a_{kh} = a_{hk}$ nicht erfüllt zu sein.

Bemerkenswerth ist, dass nach den unter (70) angegebenen Resultaten a_{12} wenig von a_{13}, a_{44} wenig von $(a_{11} - a_{12})/2$ verschieden ist, und a_{14} und a_{41} verhältnissmässig klein sind; hierin zeigt sich eine gewisse Annäherung an das Verhalten eines unkrystallinischen Körpers, dagegen ist die Relation $a_{33} = a_{11}$, welche für einen solchen bestehen müsste, auch nicht einmal annähernd erfüllt. Aus diesem Grunde fällt das im dritten Abschnitte des I. Theiles mit x', y', z' bezeichnete „Symmetrieaxensystem für die durch die Deformation erregten Wechselwirkungen zwischen ponderabeln und Aethertheilchen" im Allgemeinen nicht mit dem Hauptdilatationsaxensystem x'', y'', z'' zusammen. Die Lage dieser beiden Axensysteme habe ich für einige einfache Fälle, nämlich für die parallel ihrer Längsaxe comprimirten Prismen II, IV und V berechnet; wie diese Berechnung auszuführen ist, wurde im dritten Abschnitte des I. Theiles angedeutet. Bei Prisma II haben alle drei Coordinatensysteme die x-Axe gemeinsam, da diese eine Symmetrieaxe und die Druckrichtung ist. Es ergibt sich, dass sowohl die z'-, als die z''-Axe zwischen der $+z^0$- und $-y^0$-Axe liegt, und dass ist:

$$\sphericalangle(z^0 z') = 33^0 42', \quad \sphericalangle(z^0 z'') = 44^0; \text{ ferner ist } \sphericalangle(z^0 z) = 2{,}19' \frac{p}{1000}.$$

Bei Prisma IV und V, wo die Druckrichtung in der Symmetrieebene liegt, haben ebenfalls alle Coordinatensysteme die x-Axe gemeinsam, und für die in demselben Sinne wie bei II gerechneten Winkel $(z^0 z')$, $(z^0 z'')$ und $(z^0 z)$ findet man die Werthe:

bei Prisma IV

$$\sphericalangle(z^0 z') = -39^0 2', \quad \sphericalangle(z^0 z'') = -53^0 8'; \quad \sphericalangle(z^0 z) = +2{,}37' \frac{p}{1000};$$

bei Prisma V

$$\sphericalangle(z^0 z') = +41^0 11', \quad \sphericalangle(z^0 z'') = +43^0 28'; \quad \sphericalangle(z^0 z) = -4{,}5' \frac{p}{1000}.$$

In diesen drei Fällen liegt also die z'-Axe zwischen der z^0-Axe und der nächstliegenden Hauptdilatationsaxe und bildet mit letzterer einen ziemlich kleinen Winkel.

Die Aenderung der Brechungscoëfficienten mit der Temperatur ist für Quarz von mehreren Beobachtern bestimmt worden; daher lässt sich jetzt die Frage entscheiden, ob diese Aenderung mit der durch die entsprechende mechanische Dilatation hervorgebrachten identisch ist. Wenn letzteres der Fall ist, so müssen die Aenderungen von ω_o $(=\omega_x^0)$ und ω_e $(=\omega_z^0)$ bei einer Erwärmung um 1° gegeben sein durch die Formeln für $B_{11}-\omega_o^{0\,2}$ (oder $B_{22}-\omega_o^{0\,2}$) und $B_{33}-\omega_e^{0\,2}$, wenn man in denselben $x_x = y_y$ gleich dem Ausdehnungscoëfficienten a_x in den Richtungen senkrecht zur Hauptaxe, z_z gleich demjenigen a_z parallel der Hauptaxe setzt.

Nimmt man nach Benoit

$$a_x = 1{,}316\,.\,10^{-5}, \qquad a_z = 0{,}711\,.\,10^{-5}$$

an, so findet man für eine Erwärmung $t - t^0 = 1^0$:

$$\frac{\omega_o{}^2 - \omega_o{}^{0\,2}}{v^2} = +\,0{,}695\,.\,10^{-5}, \qquad \frac{\omega_e{}^2 - \omega_e{}^{0\,2}}{v^2} = +\,0{,}750\,.\,10^{-5},$$

woraus folgt:

$$\frac{d n_o}{d t} = -\,1{,}28\,.\,10^{-5}, \qquad \frac{d n_e}{d t} = -\,1{,}41\,.\,10^{-5},$$

während durch directe Beobachtungen Hr. Dufet[1])

$$\frac{d n_o}{d t} = -\,0{,}625\,.\,10^{-5}, \qquad \frac{d n_e}{d t} = -\,0{,}722\,.\,10^{-5},$$

und Hr. Müller[2]) sogar noch kleinere Werthe, nämlich

$$\frac{d n_o}{d t} = -\,0{,}432\,.\,10^{-5}, \qquad \frac{d n_e}{d t} = -\,0{,}485\,.\,10^{-5}$$

gefunden hat. Der Sinn der Aenderungen ergibt sich also durch die Berechnung übereinstimmend mit den Beobachtungen, auch das Verhältniss $dn_o/dt : dn_e/dt$ findet sich auf beide Weisen annähernd gleich, aber die absoluten Beträge der Aenderungen ergeben sich durch die Berechnung mindestens doppelt so gross, wie aus den Beobachtungen. Demnach wirkt im Quarz die Erwärmung auf die Aetherschwingungen anders ein, als diejenige durch mechanische Kräfte hervorgebrachte Dilatation, welche der bei der Erwärmung stattfindenden gleich ist.

1) Dufet, Bull. de la soc. min. de Franc. 7. p. 182; 8. p. 187. 1885.
2) Müller, Publ. des astrophys. Observ. zu Potsdam. 4. p. 151. 1885.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

IV. *Ueber den Widerstand von Gasen gegen disruptive Entladung bei höherem Druck;* *von Max Wolf.*

(Hierzu Taf. III Fig. 7—9.)

Auf Anregung von Hrn. Prof. Quincke habe ich im Winter 1887/88 aufzuklären versucht, welchen Widerstand einige Gase bei höherem Druck dem Durchschlagen des electrischen Funkens entgegensetzen. Es sollte, mit anderen Worten, die Potentialdifferenz zweier Kugelflächen, zwischen denen ein Funke übersprang, in dem Momente des Ueberspringens, und zwar für verschiedene Gase und bei verschiedenem Druck, grösser als eine Atmosphäre, bestimmt werden. Dabei wurde eine ähnliche Methode angewandt, wie sie Hr. Quincke[1]) für Bestimmung von Schlagweiten in isolirenden Flüssigkeiten benutzt hat. Ausserdem war die Erwägung massgebend, dass für grössere Gasdichten die bei kleinerem Gasdruck auftretenden Unregelmässigkeiten der electrischen Entladung zurücktreten mussten.

Diese Arbeit blieb, weil noch der Einfluss der Temperatur untersucht werden sollte, und die Zeit dazu mangelte, bis heute unveröffentlicht. Da aber nun eine Arbeit von Paschen[2]) erschienen ist, in der mit denselben Methoden die electrische Schlagweite in Luft, Kohlensäure und Wasserstoff für Druckkräfte unter einer Atmosphäre bestimmt wird, so möchte ich meine Resultate nicht länger zurückhalten. Ich werde dieselben in jener Form mittheilen, in der ich sie vor einem Jahre in aller Kürze niedergeschrieben hatte, ohne mich auf Einzelheiten einzulassen. Dabei werde ich in Noten auf etwaige correspondirende Resultate Paschen's verweisen.

Aehnliche Versuche, aber bei niedrigem Druck, sind von Macfarlane[3]), Baille[4]) und Liebig[5]) in der jüngsten Zeit angestellt worden, von denen einige Zahlenwerthe mit

---

1) Quincke, Wied. Ann. **28.** p. 530 ff. 1886.
2) Paschen, Strassburger Dissertation. Leipzig 1889.
3) Macfarlane, Phil. Mag. (5) **10.** p. 389. 1880.
4) Baille, Ann. de chim. et de phys. (5) **29.** p. 181. 1883.
5) Liebig, Phil. Mag. (5) **24.** p. 106. 1887.

den meinigen vergleichbar sind, und die ich deshalb an entsprechenden Stellen anführen werde. Liebig benutzte zwei Kugelflächen von 9,76 cm Radius, während die meinigen 5 cm hatten; Paschen hat durchweg viel kleinere Radien benutzt.

§ 1. Der Apparat, dessen ich mich bediente, war nach Angabe des Hrn. Quincke folgendermassen gebaut.

Ein Messingkasten, aus einem schweren Gussstück gearbeitet, von der Gestalt eines sechsseitigen Prismas hatte zwei abnehmbare Endflächen D_1, D_2 (Fig. 7), die durch je sechs Stahlschrauben s mit einer Bleizwischenlage luftdicht angepresst werden konnten. Auf diesen Deckeln waren innen die zwei Kugelflächen von 5,0 cm Radius angebracht, zwischen denen der Funke überspringen sollte. Sie waren aus Messing und hatten die Form von Militärknöpfen.[1] Während der eine Knopf a (Fig. 7) mit einer Schraube fest verbunden in den Deckel D_1 geschraubt werden konnte, sass der andere auf dem Gewinde eines langen Messingstiftes c, der isolirt durch die Durchbohrung im Deckel D_2 hindurchging. Die Isolirung geschah durch eine Flintglasröhre, die ich mit Siegellack in den Deckel kittete und in der selbst der Stift c wieder luftdicht eingekittet war. Auf diese Weise konnte durch den Stift c dem einen Knopf ein electrisches Potential ertheilt werden, während der andere mit dem ganzen Apparat zur Erde abgeleitet war. Seitlich zu den Knöpfen und senkrecht zur Verbindungslinie ihrer Scheitel in zwei gegenüberliegenden Seitenflächen des Prismas befanden sich zwei durchbohrte Muttern m, auf deren inneres Ende je ein Planglas g aufgekittet war. Ich konnte also durch den Apparat zwischen den Knöpfen hindurchsehen und mit einem Mikroskop mit Ocularmikrometer den Abstand der zwei Knöpfe messen und nach Belieben verändern.

In zwei anderen sich gegenüberstehenden Seitenflächen des Prismas war je ein Hahn eingeschraubt. Durch den einen konnte Gas eingepumpt, durch den anderen abgelassen werden. Das Gas war stets durch eine Chlorcalciumröhre getrocknet. Infolge der zwei gegenüberstehenden Hähne

1) Quincke, l. c. p. 539.

konnte der Apparat vor dem Versuch mit dem betreffenden Gas selbst gut ausgespült werden.

Endlich war auf einer anderen Seitenfläche ein dritter Hahn eingeschraubt und durch ein Bleirohr mit einem ca. 1 m langen, horizontalen Manometerrohr aus Glas von 0,5 mm Durchmesser in Verbindung gebracht. Ein Quecksilberfaden sperrte die Luft in dem einseitig geschlossenen Manometerrohr ab und zeigte durch seine Stellung in dem Rohr den Druck an, unter dem sich das Gas in dem Apparat befand.

Die Beobachtung wurde folgendermassen angestellt. Bei F (Fig. 8) befand sich ein Fernrohr mit Scala, von dem aus ich das Spiegelbild derselben am Spiegel eines Righi-Electrometers R beobachtete und so die Ablenkung der Nadel in Scalentheilen ablesen konnte. Bei J stand eine Influenzmaschine, die ich gleichzeitig mit der Hand drehte. Von ihrer Kugel J_1 wurde die Electricität der inneren Belegung einer Batterie von zwei Leydener Flaschen L_1 und L_2 mitgetheilt, deren äussere Belegung zur Erde abgeleitet war. Bei L_3 stand eine kleinere Flasche von $0{,}0_3 57$ Mikrofarad Capacität, welche durch ein mehrfach zusammengelegtes Baumwollenband B mit der Batterie $L_1 L_2$ in Verbindung war. So wurde die Electricität der Flasche L_3 und damit dem Knopfe b ganz allmählich mitgetheilt und stieg ganz langsam an. Sollten hohe Potentiale erreicht werden, so konnte ich durch einen isolirten Draht directe Verbindung zwischen der Batterie $L_1 L_2$ und der Flasche L_3 herstellen, bis das gewünschte Potential nahezu erreicht war. Dann wurde die Drahtverbindung weggenommen, und das noch nöthige Ansteigen ging durch das Band bis zum gewünschten Potential ganz langsam vor sich.

Die Flasche L_3 war mit dem Draht c des Funkenapparates A und so mit der Kugelfläche b in Verbindung, theilte dieser also ihr Potential mit. Sie wurde stets positiv electrisirt. Ebenso ertheilte sie durch den Draht f ihr Potential dem Righi-Electrometer, dessen Ausschlag durch das Fernrohr beobachtet wurde.

So konnte ich also das Potential auf dem Knopfe b ganz allmählich ansteigen lassen und beobachten, bei welchem Ausschlag des Electrometers die Entladung zwischen a und b

stattfand. Dazu wurde der Druck, unter dem sich das Gas im Funkenapparat in diesem Moment befand, am Manometer abgelesen.

Die äussere Belegung des Righi-Electrometers und der Apparat A waren natürlich auch zur Erde abgeleitet.

§ 2. Wenn man mit ϱ in Scalentheilen die Drehung des Spiegels am Righi-Electrometer, die durch das Potential P verursacht ist, und mit B eine Constante bezeichnet, so besteht für das Electrometer die Beziehung[1]):

$$(1) \qquad P = B\sqrt{\varrho}.$$

Den Werth von B musste ich also wissen, um die Ablesungen ϱ, bei denen die Entladung vor sich ging, in P umrechnen zu können.

Dies erreichte ich durch Vergleichung des Righi-Electrometers mit einem Thomson'schen Schraubenelectrometer, dessen Beschreibung[2]) Hr. Quincke gegeben hat. Bezeichnet man mit r_0 die Entfernung der Metallplatten des Thomson-Electrometers, wenn die getheilte Schraube „Null" zeigt, mit r_1 die Anzahl der Umdrehungen der Schraube, die dem Potential P entsprechen, mit A die Constante des Schraubenelectrometers, so hat man:

$$(2) \qquad P = A(r_0 + r_1).$$

Die Constante A betrug nach Beobachtungen Herrn Quincke's 1,1415 C.-G.-S. in electrostatischem Maass; r_0 war $= 1{,}750$ rev. Zu dem beobachteten ϱ des Righi-Electrometers bestimmte ich mit dem Schraubenelectrometer vermöge der Formel (2) den Werth von P, welcher dem betreffenden Scalentheil des Righi-Electrometers entsprach. Dann erhielt ich aus Formel (1) die keineswegs constante Grösse B. Aus sehr vielen Beobachtungen ergab sich dafür eine Grösse, die bei steigendem Potential stetig abnahm.[3]) Unter anderem fand ich z. B. für den zuletzt benutzten Empfindlichkeitszustand des Electrometers die folgenden Werthe, deren stetiger Verlauf schon aus den Differenzen ersichtlich ist.

---

1) Quincke, Wied. Ann. 19. p. 566. 1883.

2) Quincke, l. c. p. 560.

3) Paschen, l. c. p. 8.

Scalentheile	Constante	Differenz	Scalentheile	Constante	Differenz
ϱ	B	Δ	ϱ	B	Δ
0	2,63	0,08			0,05
100	2,55	0,07	600	2,25	0,04
200	2,48	0,06	700	2,21	0,04
300	2,42	0,06	800	2,17	0,04
400	2,36	0,06	900	2,13	0,03
500	2,30	0,05	1000	2,10	

Ganz dasselbe ergab sich, wenn ich die Constante mit Hülfe einer Maassflasche bei bekannter Schlagweite bestimmte oder mit der electrischen Wage. Zu den am Righi-Electrometer abgelesenen Scalentheilen ϱ habe ich daher stets B aus einer solchen Tabelle, resp. deren Curve, interpolirt.

War B bekannt, so konnte ich also vermöge der Beziehung (1) die Potentialdifferenz, bei der das Ueberspringen eines jeden Funkens im Funkenapparat stattfand, in electrostatischem Maass (C.-G.-S.) berechnen.

Die Schlagweite zwischen den zwei Messingknöpfen des Funkenapparates, die vor jeder Beobachtungsreihe mit Wiener Kalk und Alkohol geputzt und dann mit einem reinen leinenen Tuch gut abgerieben waren, wurde stets, so genau als möglich, auf 0,10 cm eingestellt. Hierbei konnte in einzelnen ungünstigen Fällen ein Fehler von 0,3 Proc. begangen werden, wegen der Schwierigkeit, die Knöpfe genau gegenüber zu stellen.

Der am Manometer gefundene Druck wurde immer auf den mittleren Barometerstand von 76 cm reducirt. Die Ruhelage des Electrometers veränderte sich bei unifilarer Aufhängung der Nadel an einem Silberdraht höchstens um 1 Proc. der Ablesung ϱ; selbst bei den grössten Ausschlägen wurde aber die Ruhelage gewöhnlich um viel weniger geändert. Anders war es bei der von mir anfangs benutzten bifilaren Aufhängung mit Seidenfäden. Dabei veränderte sich die Ruhelage oft um mehr als 18 Proc. Es ist daher die unifilare Aufhängung am Silberdraht unbedingt vorzuziehen.[1]

Aus der Potentialdifferenz P erhält man die electrische

1) Paschen, l. c. p. 5.

Kraft des electrischen Feldes, wenn man den Quotienten P/a bildet, wo a den Abstand der Flächen in Centimetern bedeutet. Die electrische Kraft wird am besten als Maass für den Widerstand gegen die Funkenentladung genommen, wie es Quincke, Macfarlane und Liebig gethan haben. Bei meinen Beobachtungen war $a = 0{,}10$ cm, die electrische Kraft also das Zehnfache der gemessenen Potentialdifferenz.

§ 3. Für die verschiedenen Gase ergaben sich mir im Mittel schliesslich die folgenden Zahlen.

Wasserstoff.

Druck in Atmosphären	P/a = elect. Kraft in C.-G.-S.
0,99	126 [1]
1,61	166
2,08	197
4,19	333
4,98	391
6,21	464
6,68	496
7,12	526
8,95	640

Sauerstoff.

Druck in Atmosphären	P/a = elect. Kraft in C.-G.-S.
0,99	135
1,81	218
2,52	291
3,49	390
4,26	455
5,01	528

Stickstoff.

Druck in Atmosphären	P/a = elect. Kraft in C.-G.-S.
0,99	168
1,72	254
2,15	309
2,73	388
3,16	438
3,77	504
4,50	594

Atmosphärische Luft.

Druck in Atmosphären	P/a = elect. Kraft in C.-G.-S.
0,99	144 [1]
1,59	214
2,82	339
3,41	402
3,97	461
4,63	483

Kohlensäure.

Druck in Atmosphären	P/a = elect. Kraft in C.-G.-S.
0,99	173 [1]
1,67	242
2,92	373
3,60	444
4,09	493
4,53	538
4,80	562

Diese Resultate habe ich graphisch in Fig. 9 dargestellt, wo die Ordinaten den Druck in Atmosphären, die

1) Liebig l. c. p. 111: fand für 0,1 cm Schlagweite und Atmosphärendruck bei Luft: 150, Kohlensäure: 178, Wasserstoff: 130; denen die von mir gefundenen Zahlen 144, 173 und 126 C.-G.-S. entsprechen.

Abscissen die electrische Kraft in C.-G.-S.-Einheiten bedeuten. Dazu ist noch zu bemerken, dass die ersten Beobachtungen einer Beobachtungsreihe, nachdem frisches Gas in den Funkenapparat gepumpt war, nicht benutzt werden konnten[1]), weil sie viel niedrigeres Potential ergaben, als alle folgenden.

So erfolgte z. B. unter ca. $4^1/_2$ Atmosphärendruck im Stickstoff der erste Funken bei 25 C.-G.-S. Potentialdifferenz, der zweite bei 54 C.-G.-S., und erst der dritte gab den erwarteten Werth von 62 C.-G.-S. Dies trat um so stärker hervor, je höher der Druck war, unter dem sich das Gas befand. Es geschah bei jedem Gas und jedesmal, wenn frisches Gas eingeführt worden war, einerlei, ob dabei die Knöpfe frisch geputzt waren oder auch ganz unberührt blieben. Die Hauptursache kann also nicht an der Oberfläche der Knöpfe, sondern muss im Gase liegen. Ich vermuthe, dass die Gasschicht der Funkenstrecke (und die Oberfläche der Electroden) durch die ersten Entladungen von leitendem Staub befreit wird. Dafür spricht besonders die Steigerung der Erscheinung mit hohem Druck, wo mehr Staub in der Raumeinheit zusammengedrängt ist.

Die Curven, welche den Verlauf der electrischen Druckkräfte darstellen, sind ganz auffallend gerade Linien.[2]) Es folgt daher eine Proportionalität zwischen Druck und Widerstand gegen disruptive Entladung, wenigstens von 1 bis zu 5 Atmosphären bei Sauerstoff, Stickstoff, Luft und Kohlensäure, bis zu 9 Atmosphären bei Wasserstoff.

Nennt man y die electrische Kraft, welche einem Druck von x Atmosphären entspricht, so ist für die betreffenden Gase:

$$y = Ax + B, \tag{3}$$

und zwar fand sich für:

Wasserstoff . . .	$y = 65{,}09\ x + 62$
Sauerstoff	$y = 96{,}0\ x + 44$
Luft	$y = 107{,}0\ x + 39$
Stickstoff	$y = 120{,}8\ x + 50$
Kohlensäure . . .	$y = 102{,}2\ x + 72.$

Die Constante A gibt die Zunahme des Gasdruckes um

1) Paschen, l. c. p. 13 u. 20.

2) Paschen, l. c. p. 30.



1 Atmosphäre und charakterisirt den Widerstand des betreffenden Gases gegen die disruptive Entladung. Für einfache Gase ist sie, wie die folgende Tabelle zeigt, nahezu umgekehrt proportional der mittleren Weglänge des Gasmoleculs.

Gas	$A = \frac{P}{a.D}$	Weglänge L [1]	Product: $\frac{P}{a.D} \cdot L$
Wasserstoff . .	65	$186 . 10^{-7}$	$12{,}09 . 10^{-4}$
Sauerstoff . . .	96	106	10,17
Luft	107	100	10,70
Stickstoff . . .	121	99	11,98
Kohlensäure .	102	68	6,94 $= \frac{1}{2} . 13{,}88$

Für Kohlensäure ist das Product aus Widerstand und mittlerer Weglänge etwas mehr als die Hälfte des Productes für die einfachen Gase. Es wäre möglich, dass eine electrolytische oder thermische Zersetzung der Kohlensäure das Verhalten dieses Gases modificirt. — Eine ähnliche Beziehung hat Röntgen[2]) für Entladungen zwischen Spitze und Platte bei einfachen und zusammengesetzten Gasen für Druckkräfte kleiner als eine Atmosphäre gefunden; auch bei Kohlensäure.

Die Constante B repräsentirt den Widerstand des betreffenden Gases für unendlich kleinen Gasdruck, wenn nämlich eine Extrapolation zulässig, oder es erlaubt wäre, anzunehmen, dass die Entladungen bei sehr kleinen Gasdrucken dasselbe Gesetz befolgen, wie bei gewöhnlichen oder höheren Drucken. Dass die Schlagweiten bei sehr kleinen Druckkräften sich in sehr complicirter Weise mit der Gasdichte ändern, ist seit den Untersuchungen von Hittorf[3]) u. a. bekannt. Vielleicht hängt B von den an den Metallflächen adsorbirten Gasschichten ab.

§ 4. Aus seinen Beobachtungen hat Paschen in folgender Weise vergleichbare Resultate herzustellen[4]) gesucht.

1) Die Weglängen bei 1 Atmosphäre und 20° C. nach Meyer, Kinet. Gastheorie p. 142. 152. 1877.

2) Röntgen, Gött. Nachr. 1878. p. 402.

3) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 1. u. 197 ff. 1869.

4) Paschen, l. c. p. 31.

Er nennt V_G die Potentialdifferenz, die in einem Gase G unter gegebenen Umständen (Druck, Schlagweite) einen Funken hervorruft, V_L diejenige in der Luft L unter denselben Umständen; dann gibt ihm der Quotient V_G / V_L ein Maass der „specifischen Festigkeit“ des Gases G verglichen mit der Luft. Ich habe diese sogenannten specifischen Festigkeiten aus meinen Beobachtungen für verschiedene Druckkräfte berechnet.

Specifische Festigkeit V_G / V_L

(Schlagweite 0,1 cm).

Druck in Atmosphär.	Wasserstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
1	0,87	0,95	1,20	1,16
2	0,76	0,93	1,10	1,15
3	0,72	0,92	1,05	1,15
4	0,69	0,92	1,03	1,14
5	0,68	0,91	1,02	1,14
Grenzwerth	0,61	0,90	0,96	1,13

Die specifischen Festigkeiten der von mir untersuchten Gase nehmen also bei steigendem Druck ab und nähern sich ziemlich rasch bei höherem Druck der festen Grenze, welche für grosse x durch:

$$\lim_{x=\infty} \left[\frac{A_G x + B_G}{A_L x + B_L}\right] = \frac{A_G}{A_L}$$

gegeben ist.

Die vergleichbaren Resultate meiner Beobachtungen sind mit denen der Beobachtungen[1]) von Baille, Liebig und Paschen in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Resultate der Beobachtungen von Liebig stimmen mit den meinigen vorzüglich überein.

	Baille	Paschen	Liebig	Wolf
Wasserstoff . . .	0,49	0,639	0,873	0,87
Kohlensäure . . .	1,67	1,05	1,20	1,20
Benutzter Radius der Electrodenflächen	1,5 cm	1,0 cm	9,76 cm	5,0 cm

1) Paschen, l. c. p. 32.

§ 5. Zum Schluss stelle ich meine Resultate zusammen:

1. Die electrische Kraft, welche die disruptive Entladung in verschiedenen Gasen zwischen Kugelflächen von 5 cm Radius und 0,1 cm Abstand herbeiführt, nimmt proportional dem Gasdruck zu: für Druckkräfte zwischen 1 und 9 Atmosphären.

2. Die Zunahme der electrischen Kraft für eine Zunahme des Druckes um 1 Atmosphäre ist für einfache Gase (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und atmosphärische Luft) umgekehrt proportional der mittleren Weglänge der Gasmolecüle.

3. Bei Kohlensäure ist das Product aus der Zunahme der electrischen Kraft für 1 Atmosphäre Druckzunahme in die mittlere Weglänge erheblich kleiner (nahezu die Hälfte) als bei einfachen Gasen.

4. Es bedarf einer oder einiger weniger Entladungen, bis die Widerstandsfähigkeit von einem Gase erreicht ist, und die Widerstandsfähigkeit ist anfangs um so geringer im Vergleich mit den späteren Entladungen, unter je höherem Druck das Gas steht.

Heidelberg, Phys. Inst., März 1889.

V. *Ueber die Electricitätserregung beim Contact verdünnter Gase mit galvanisch glühenden Drähten;*

von Julius Elster und Hans Geitel.

(Aus den Sitzungsberichten[1]) der Wiener Academie für die Annalen bearbeitet von den Herren Verfassern.)

Die Experimentaluntersuchung, deren Resultate nebst einigen Bemerkungen theoretischer Art im Folgenden zusammengestellt werden, bildet die Fortsetzung einer Reihe von Arbeiten, die, an das Studium der Flammenelectricität

1) J. Elster u. H. Geitel, Wien. Ber. 97. Abth. II. a. Oct. 1888. p. 1175.

anknüpfend, in diesen Annalen veröffentlicht sind.[1]) Die Thatsache, dass ein glühender Körper sich selbst negativ, in die Nähe gebrachte Leiter positiv electrisirt, ist von uns unter mehrfach veränderten Versuchsbedingungen festgestellt worden. Für besonders bemerkenswerth glaubten wir anfangs halten zu müssen, dass die Erscheinung in gleicher Weise wie in Luft, in O, CO_2 und Leuchtgas auftrat. Eine spätere Fortsetzung der Versuche ergab indess, dass in H bei genügend hoher Temperatur der Sinn der Electrisirung der entgegengesetzte ist, ein einem in H weissglühenden Platindrahte gegenübergestellter Leiter ladet sich negativ. War somit die Erscheinung von der Natur des Gases abhängig, so konnte man vermuthen, dass auch die Dichtigkeit desselben von Einfluss sein würde. Besonders wünschenswerth schien es uns, das Verhalten der Gase bei niedrigen Drucken festzustellen, da einerseits die Electricitätsübertragung in solchen Medien einfacherer Art als bei hohem Druck sein dürfte, andererseits uns ein Zusammenhang der von uns beobachteten Electricitätserregung mit den Erscheinungen nicht unwahrscheinlich war, die beim Durchgang eines Stromes durch ein Vacuum bei Verwendung glühender Electroden beobachtet worden sind. Auch die Zerstäubung glühender Metalldrähte, der vielleicht ein Einfluss auf die in Rede stehende electromotorische Kraft zuzuschreiben war, tritt im Vacuum in besonders deutlicher Weise auf. Zugleich hielten wir das an den Flammengasen längst bekannte eigenthümliche Verhalten der unipolaren Leitung, das nach unseren bisherigen Untersuchungen allgemein den durch Erhitzen in leitenden Zustand versetzten Gasen zuzukommen schien, einer näheren Erforschung auch bei niederen Drucken für werth. Durch einen von dem Elizabeth Thompson Science Fund, Boston, Mass. U. S. A. uns gewährten Zuschuss sind wir in den Stand gesetzt worden, in der angedeuteten Richtung selbst einige Ergänzungen zu liefern.

In Betreff der Einzelheiten der Versuchsanordnung und der verwendeten Apparate kann hier nur auf unsere ausführliche Darstellung in den Wiener Berichten verwiesen

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **16.** p. 193. 1882; **19.** p. 588. 1883; **22.** p. 123. 1884; **26.** p. 1. 1885; **31.** p. 109. 1887.

werden, doch mögen folgende Bemerkungen, betreffend die Methode, hier Platz finden.

Da es sich darum handelte, glühende Körper in Räumen unterzubringen, die vermittelst einer Quecksilberluftpumpe evacuirt werden konnten, so blieb von vornherein kein anderer Weg offen, als galvanisch glühende Drähte oder Kohlenfäden zu verwenden. Dieselben waren in cylindrische Glasrecipienten eingeschlossen, durch deren Wände mittelst eingeschmolzener Platindrähte die Zuleitung des zum Erhitzen verwandten Stromes (einer Säule von 1—4 Bunsen'schen Elementen) erfolgte. Im Inneren der Recipienten waren in verschiedenen Entfernungen vom glühenden Drahte die Electroden, meist aus Platinplatten bestehend, angebracht; von ihnen führten mit Glas überzogene Platindrähte nach aussen, durch welche die Zuleitung zu einem Thomson'schen Quadrantelectrometer bewerkstelligt wurde. Letzteres diente somit dazu, um die auf den Electrodenplatten erregte freie electrische Spannung zu messen.

Ein mit der beschriebenen Methode unmittelbar verknüpfter Uebelstand liegt darin, dass von dem zum Glühen verwandten electrischen Strome ein gewisser Antheil freier Spannung durch das erhitzte Gas zur Electrodenplatte übertritt. Dieser lässt sich indessen auf verschiedenem Wege eliminiren. So kann man (ein Verfahren, das wir bei unseren früheren Untersuchungen verwandten) zwei Messungen unmittelbar hintereinander bei entgegengesetzter Stromesrichtung vornehmen und den Einfluss des Stromes durch Bildung des arithmetischen Mittels der beiden Ablesungen bestimmen. Zu dem gleichen Ziele gelangt man durch das arithmetische Mittel aus zwei Messungen, deren eine bei Ableitung der Eintrittsstelle des Glühstromes in den glühenden Draht, deren andere bei Ableitung der Austrittsstelle zur Erde erhalten wurde, während die Stromesrichtung ungeändert blieb.

Während in den eben genannten Fällen der Uebertritt der freien Spannung des glühenden Drahtes keineswegs verhindert, sondern letztere nur nachträglich in Abzug gebracht wird, konnten wir denselben auch durch besondere Vorrichtungen von vornherein ausschliessen. Dies geschieht durch

Verwendung eines glühenden Schleifendrahtes, d. h. eines in der Mitte umgeknickten und mit seinen beiden Theilen eng zusammengebogenen Drahtes, dessen Mitte zur Erde abgeleitet war. Durch Einschaltung von Zweigleitungen war es möglich, die entgegengesetzten Spannungen gegeneinander abzugleichen, sodass nach aussen hin derselbe wie ein unelectrischer Körper wirkte. Eine fernere Methode beruhte darauf, dass der Glühstrom durch eine wippenartige Vorrichtung periodisch unterbrochen und geschlossen wurde, während in denselben Zeitintervallen, d. h. so lange der Draht überhaupt nicht vom Strom durchflossen war, sondern nur noch infolge des kurz vorhergegangenen Stromesschlusses nachglühte, die Electrodenplatte mit dem Electrometer communicirte. — Die hier kurz skizzirten Methoden erweisen sich im allgemeinen alle als brauchbar, es konnte allerdings unter gewissen Umständen (z. B. durch die Forderung einer constanten Richtung des Glühstromes, oder die Nothwendigkeit, während einer Versuchsreihe Widerstände in den Kreis des Glühstromes einzuschalten) eine der beiden erstgenannten sich als unverwendbar erweisen. Die Recipienten waren so vorgerichtet, dass wir sie leicht zwischen den Schenkeln eines Hufeisenelectromagnets anbringen konnten. So liessen sich auch die Veränderungen beobachten, welche das electrische Verhalten des Gases im magnetischen Felde erfährt.

Von verschiedenen Gasen untersuchten wir: Luft, O, H, Kohlenwasserstoffe, Wasser-, Schwefel-, Phosphor- und Quecksilberdampf, als glühende Körper wurden verwendet: Drähte von Platin, Palladium, Eisen, sowie Kohlenfäden. Auch die Oberflächen der Electroden änderten wir in verschiedener Weise ab.

Von den mancherlei Vorsichtsmaassregeln, von denen die Erzielung widerspruchsfreier Resultate abhängt, möge nur erwähnt werden das Ausschliessen aller gefetteten Hähne und Schliffstücke an der verwendeten Pumpe und am Recipienten, die in ganz hervorragender Weise das electrische Verhalten der eingeschlossenen Gase beeinflussen.

Die erhaltenen Resultate lassen sich im wesentlichen in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Unsere früheren Ergebnisse, betreffend die positive

Electrisirung der Luft und des O an einem glühenden Körper (Platindraht) sind bis zu sehr niedrigen Drucken bestätigt worden. Sauerstoff wirkte am stärksten erregend. Auch Wasserdampf, Schwefel- und Phosphordampf zeigten sich in gleichem Sinne wie Luft, allerdings schwächer wirksam.

2) Eine deutliche Abhängigkeit der electromotorischen Kraft vom Druck war nicht zu erkennen, dagegen ist die Temperatur von Einfluss. Ein Maximum scheint für Luft und O bei Gelbgluht zu liegen.

3) Bei ununterbrochenem Glühen eines Pt-Drahtes in O und Luft verschwindet ein Theil des Gases unter Bildung eines Befluges von Platinoxyd auf den Glaswänden des Recipienten.

4) In H ist die electromotorische Kraft negativ und wächst stetig mit steigender Temperatur.

5) Auch bei lang anhaltendem Glühen (besonders bei Verwendung dünner Drähte) tritt im hohen Vacuum von selbst allmählich negative Erregung auf. Sehr schnell und kräftig zeigt sich dieselbe beim Vorhandensein von Fett im Apparate.

6) Dicke Drähte (0,4—0,3 mm) zeigen selbst bei tagelangem Glühen nach Einführung reiner Gase keine wesentliche Verschiedenheit der electromotorischen Kraft von den anfangs beobachteten Werthen. Bei Verwendung dünner Drähte beobachtet man nach anhaltendem Glühen öfter eine Abnahme der electromotorischen Kraft; dabei werden sie brüchig und verändern ihren Widerstand.

7) Ein Zusammenhang der Zerstäubung des glühenden Drahtes mit dem Auftreten der electromotorischen Kraft war nicht zu constatiren. Es treten bei genügend hohen Temperaturen stets Metall-, resp. Metalloxydbeflüge an den Glaswänden der Recipienten auf, und zwar häufig mit so grosser Schnelligkeit, dass wir sie einer wirklichen Verdampfung zuschreiben zu müssen glauben.

8) Quecksilberdampf scheint an sich nicht electromotorisch zu wirken.

9) Palladium und Eisen wirken wie Platin.

10) Kohlenfäden erregten die gegenüberstehende Electrode stets negativ; doch gaben sie beim Erhitzen Gase aus, deren Natur nicht zu controliren war.

11) Die Natur der Electrode ist von keinem wesentlichen Einfluss.

12) Im magnetischen Felde nimmt im allgemeinen die positive Electrisirung zu, die negative ab.

13) Der Magnet wirkt in Wasserstoffatmosphäre auf die von dem glühenden Drahte sich abzweigenden, das Gas durchfliessenden Partialströme richtend ein. Denkt man sich den vom Strome durchflossenen Draht als biegsamen Leiter, der unter dem Einflusse des Magnets sich in Bogenform einstellen würde, so ist in H eine Electrode, die der convexen Seite gegenübersteht, negativ gegen eine der concaven Seite gegenüberstehende. Dies Verhalten ist dem Hall'schen Phänomen zu vergleichen.

14) Die Metallbeflüge an den Wänden der Recipienten zeigen bei Ablagerung im magnetischen Felde keine Orientirung nach den Polen.

15) In Betreff der unipolaren Leitung[1]) erhitzter verdünnter Gase erlangten wir die folgenden Resultate:

a) Die Leitungsfähigkeit der Gase nimmt zu und nähert sich zugleich mehr und mehr der normalen, je höher die Temperatur des glühenden Drahtes (resp. Kohlenfadens) steigt.

b) Je näher die Electrode dem glühenden Drahte (resp. Kohlenfaden) ist, um so leichter erfolgt die Ableitung. Bei äusserster Nähe und hoher Temperatur kann das Leitungsvermögen völlig normal erscheinen.

c) Im Sauerstoff ist das Leitungsvermögen ein negativ unipolares, bei nicht zu hohem Glühzustand wird positive Electricität durch das erhitzte Gas überhaupt nicht mehr entladen (bis ca. 400 Volt).

d) In Wasserstoff oder den Zersetzungsproducten von Fettdämpfen und bei Verwendung von Kohlenfäden überhaupt ist das Leitungsvermögen positiv unipolar.[2])

---

1) Unter normaler Leitungsfähigkeit eines Gases verstehen wir im Folgenden die Eigenschaft +E und −E in gleicher Weise zu entladen. Positiv, resp. negativ unipolar heisst die Leitungsfähigkeit, wenn +E, resp. −E vorwiegend leicht entladen wird.

2) Hierher gehört die von Hittorf gefundene Thatsache, dass ein glühender Kohlenfaden ein negativ electrisches Goldblättchenpaar im Vacuum nicht entladet. Hittorf, Wied. Ann. 21. p. 137. 1884.



e) Selbst in sehr hohem Vacuum (Druck $< 0{,}0_{3}2$ mm) kann sich noch starkes unipolares Verhalten zeigen:

1) Wenn bei naher Electrode Rothgluht nicht überschritten wird; 2) wenn die Electrode genügend von dem glühenden Körper entfernt ist; 3) wenn bei hohem Glühzustande zwischen dem glühenden Drahte, resp. Kohlenfäden und der Luftelectrode ein kleiner zur Erde abgeleiteter Metallschirm angebracht wird.

f) Im magnetischen Felde findet sich im allgemeinen ein sehr deutlich ausgeprägtes, negativ unipolares Leitungsvermögen, namentlich in O und Luft, vor, auch in H kann sich solches einstellen, doch sind hier die Beobachtungen je nach Stellung und Polarität des Magnets verschieden; eine nähere Untersuchung dieser Verhältnisse hoffen wir auf einem anderen Wege durchführen zu können.

Es mögen nun noch einige theoretische Bemerkungen gestattet sein.

Das im Vorhergehenden zusammengestellte Beobachtungsmaterial sollte zur näheren Erforschung derjenigen Vorgänge dienen, welche veranlassen, dass isolirte Leiter sich in der Nähe glühender Körper, von denen sie durch Gasschichten von veränderlicher Dichtigkeit getrennt sind, electrisirt zeigen. Hierbei sind offenbar zwei Punkte zu trennen, nämlich: 1. die electromotorische Kraft, durch welche überhaupt freie Spannung erzeugt wird, und 2. die Uebertragung derselben durch das erhitzte Gas auf die Electrode. Die Erforschung der unter 1. angeführten Thatsachen möchten wir als das Eigenthümliche unserer Untersuchung in Anspruch nehmen, was Punkt 2. anbetrifft, die Electricitätsleitung der Gase, so werden wir uns in dieser fundamentalen Frage auf zahlreiche Beobachtungen anderer Physiker berufen können, durch welche dieselbe, wie es scheint, ihrer Lösung wesentlich näher gerückt ist.

Was zunächst jene beim Contact von Gasen und glühenden Körpern auftretende electromotorische Kraft betrifft, so hatten wir nachgewiesen, dass die Electrisirung von Leitern in der Nähe glühender Körper[1]) als durch das erhitzte

---

1) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **19**. p. 595. 1883.

Gas vermittelt anzusehen war, in der Art, dass wir das Gas selbst als electrisirt, genauer ausgedrückt, mit electrisirten Partikelchen durchsetzt erkannten.

Solche in der Umgebung eines glühenden Körpers befindliche Gasmassen, durchmischt mit electrischen Theilchen, erwiesen sich als ungleichartige Leiter für die beiden entgegengesetzten Electricitäten, im positiven Gase wird negative, im negativen positive Electricität vorwiegend leicht entladen. Die hierauf gegründete Theorie der unipolaren Leitung heisser Gase[1]) war die schon von Herwig[2]) als allein rationell geforderte. Zugleich schien uns die Möglichkeit gegeben, der Frage nach dem Ursprung der Flammenelectricität näher zu treten. Die Thatsache, dass ein in eine zur Erde abgeleitete Flamme eingesenkter glühender Metalldraht sich negativ lud, ergab sich von selbst als Abänderung unseres Fundamentalversuches, ebenso, dass eine nicht glühende Electrode im Flammensaume gegen eine glühende im Flammeninneren sich positiv verhielt.

Um die electrische Erregung der Flamme verständlich zu machen, auch für den Fall, dass ein glühender Körper nicht in dieselbe eingeführt war, griffen wir zu der Hypothese, dass wir in jeder Flamme glühende Partikelchen annahmen, die in Contact mit den Flammengasen sich negativ electrisiren.[3]) Die Flamme musste demnach nach aussen wie ein glühender fester Körper wirken, im Inneren aber, wie es die Thatsachen fordern, positiv-unipolares Leitungsvermögen zeigen. Welcher Art jene in der Flamme suspendirten Partikelchen waren, ob fest, flüssig (vielleicht auch gasförmig), darüber trafen wir eine Entscheidung nicht.

Der Gedanke, dass in der Umgebung glühender Körper suspendirte Partikelchen fester oder flüssiger Natur den electrischen Zustand eines Gases bestimmen können, gewann Grundlage durch die Arbeiten von Nahrwold[4]) und eine Beobachtung von Lodge[5]), indem ersterer eine statische

1) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **24.** p. 1. 1885.
2) Herwig, Wied. Ann. **1.** p. 517. 1877.
3) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **19.** p. 616. 1883.
4) Nahrwold, Wied. Ann. **31.** p. 448. 1887.
5) Lodge, Nature. **31.** p. 268. 1885.

Ladung eines staubfreien Gases als kaum wahrscheinlich nachwies, während der letztere die Thatsache hervorhob, dass die Umgebung glühender Körper sich von selbst mit — wahrscheinlich vom glühenden Körper abgeschleuderten — Partikelchen anfüllte, die als Condensationskerne bei der Verdichtung des Wasserdampfes fungiren konnten. Hierzu kam unsere eigene Beobachtung, dass eine Zerstäubung der als glühende Körper dienenden Platindrähte allemal bei positiver Erregung der Electroden auftrat, während sie in Wasserstoff von gewöhnlicher Dichte bei negativer Erregung ausblieb.

Die Resultate der hier vorgelegten Untersuchung scheinen uns aber in keiner Weise die Annahme zu unterstützen, dass den von dem glühenden Drahte abgeschleuderten festen Partikelchen ein wesentlich bestimmender Einfluss auf die beobachtete electromotorische Kraft zuzuschreiben ist. Die Natur des Gases und die Oberfläche des glühenden Drahtes, nicht das Auftreten metallischer Beflüge, sind die Factoren, von denen die electromotorische Kraft abhängt; auch die Versuche im magnetischen Felde, bei denen eine Einwirkung des Magnetismus auf die electromotorische Kraft hervortrat, dagegen eine solche auf die Metallbeflüge nicht nachweisbar war, deuten darauf hin, dass die Theilchen des Gases selbst, nicht secundär in dasselbe eindringende fremde Körperchen, durch den Glühprocess electrisch activ werden.

Wir haben deshalb kein Bedenken getragen, die Vorstellung von solchen, zwischen Electrode und glühendem Drahte sich bewegenden, dem Gase nicht angehörenden leitenden Theilchen als für die Auffassung der Gesammterscheinung mindestens unwesentlich zu verwerfen.[1]) Dagegen weisen die neueren Untersuchungen auf dem Gebiete der Electricitätsleitung in Gasen mit grosser Uebereinstimmung auf eine Auffassung hin, die, soweit uns bekannt, in

1) Wir bemerken, dass wir uns hiermit keineswegs im Gegensatz zu Nahrwold's Ansicht befinden. Derselbe hält eine dauernde statische Ladung der Gase nur durch Vermittelung solcher Partikelchen für möglich, während die von uns beobachtete Electrisirung mit dem Glühen des Drahtes beginnt und mit dem Erlöschen verschwindet, also überhaupt nicht als statische Ladung aufzufassen ist.

präciser Form zuerst von A. Schuster[1]) bekannt gemacht ist, es ist dies die Theorie von der electrolytischen Leitung der Gase.

Hiernach ist im gewöhnlichen Zustande ein Gasmolecül einer Electrisirung überhaupt nicht fähig, eine solche wird nur dann möglich, wenn entweder durch die Einwirkung electrischer Kräfte selbst, oder durch andere Einflüsse ein Zerfallen der Molecüle in Atome stattfindet. Diese Atome sind als Bestandtheile der Molecüle mit entgegengesetzten Electricitäten behaftet zu denken, ganz nach Art der Ionen der Electrolyte, und der Durchgang der Electricität der Gase vollzieht sich in derselben Weise, wie durch Electrolyte.

Es ist überraschend, wie unter diesem neuen Gesichtspunkte selbst solche Thatsachen sich einordnen, welche, wie die Beobachtung Lodge's, dass der glühende Platindraht das Gas seiner Umgebung mit Condensationskernen anfüllt, für die ausschliessliche Annahme fester Partikelchen zu sprechen scheinen. Bei seinen Versuchen an einem Dampfstrahl ist R. v. Helmholtz[2]) auf ganz anderem Wege zu dem Resultate gekommen, dass auch das Vorhandensein freier Ionen in gleicher Weise wie die Existenz von Staubpartikelchen in der Luft die Condensation des Wasserdampfs befördert. So kann Lodge's Versuch auch dahin gedeutet werden, dass in der den glühenden Draht berührenden Luft eine Zerlegung der Gasmolecüle stattfindet.

Auch Giese[3]) gelangte bei seinen Versuchen über die Leitungsfähigkeit der Flammengase zu analogen Vorstellungen.

R. v. Helmholtz[4]) beobachtete ferner die Bläuung von Wurster'schem Papier, sowohl über einer Bunsenflamme, als auch in der Nähe eines glühenden Platindrahtes. Hiermit in Einklang steht die von uns gefundene Bildung von Platinoxyd an den Glaswänden der Recipienten, wenn dieselben einen glühenden Platindraht in Sauerstoff enthielten,

1) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. 37. p. 317. 1884.
2) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 32. p. 14. 1887.
3) Giese, Wied. Ann. 17. p. 570. 1882.
4) R. v. Helmholtz, l. c. p. 18.

unter gleichzeitiger Verminderung des Gasvolumens. Aus dem Auftreten solcher chemischen Verbindungen, die sich direct aus ihren Bestandtheilen schwierig herstellen lassen, in der Nähe der Electroden einer vom Strom durchflossenen evacuirten Röhre, gelangte auch Dessau[1]) zu der Annahme von freien Ionen in dem Gase und fand darin eine Stütze der Schuster'schen Theorie.

War so die Existenz von Ionen in der Nähe eines glühenden Drahtes wahrscheinlich gemacht, so lag der Gedanke nahe, nach dem Vorgange von Schuster denselben die Hauptrolle auch bei der von uns beobachteten Electricitätserregung in Gasen zuzuweisen; zugleich bot sich die Aussicht, die letztere von diesem allgemeineren Gesichtspunkte aus mit den Erscheinungen in Verbindung zu bringen, die überhaupt den Durchgang der Electricität durch Gase begleiten.

Wir möchten die so gewonnene Anschauung — d. i. keine andere als die von Schuster vertretene, doch im Hinblick auf unsere Beobachtungen von uns ergänzte — in folgender Weise aussprechen:

„Ein Gas ist im gewöhnlichen Zustande ein vollkommener Isolator für electrische Potentialdifferenzen, die innerhalb einer gewissen, von der Dichtigkeit und vielleicht auch der Natur des Gases bedingten Grenze liegen.[2]) Die Gasmolecüle bestehen aus Atomen von entgegengesetzter electrischer Polarität (Ionen).[3])

Der Uebergang der Electricität von einem Molecüle zu einem anderen kann nur unter Austausch der Atome (Ionen) erfolgen.

Wenn ein Gas leiten soll, so müssen demnach seine Molecüle in Ionen zerspalten (dissociirt) werden. Dies kann entweder bei genügend hohen Potentialdifferenzen durch die electrischen Kräfte selbst geschehen und so die Strömung eingeleitet werden, oder die Dissociation wird durch beson-

1) Dessau, Wied. Ann. 29. p. 352. 1886.

2) Vgl. auch Luvini (Beibl. 11. p. 289. 1887) der experimentell zu demselben Resultate wie Nahrwold gelangt.

3) Vgl. auch Föppl, Wied. Ann. 34. p. 222. 1888), der in theoretischer Untersuchung diese Annahme als möglich erweist.

dere chemische oder physikalische Vorgänge bewirkt (chemische Processe, Erhitzung, Bestrahlung), wodurch dann der Electricität die zum Durchgange erforderlichen Vehikel geliefert werden.[1])

Infolge eingetretener Dissociationen kann ein Gas von positiven und negativen Ionen entweder gleichviel enthalten, oder die Ionen einer Art treten im Ueberschuss auf. Im ersteren Falle ist das Gas normal, im zweiten unipolar leitend, und zwar wird diejenige Electricität vorwiegend entladen, deren Vorzeichen dem der im Ueberschuss vorhandenen Ionen entgegengesetzt ist.[2])

Findet die Dissociation bei Berührung der Gasmolecüle mit einem erhitzten Leiter statt, so kann das eine der Ionen im Momente der Trennung den glühenden Körper berühren, und, sobald es frei geworden, seine Electricität an denselben abgeben. Das andere verlässt dann den glühenden Körper, behaftet mit der entgegengesetzten Electricität. Es ist nun im Stande, seine freie Spannung an einen beliebigen Leiter, den es trifft, abzugeben, sei es direct oder erst nachdem es durch Zusammenstoss mit einem anderen Molecül in dieses eingetreten ist und den gleichnamig electrischen Bestandtheil verdrängt hat, welcher letztere alsdann die Rolle des ersteren übernimmt. Nach einer Reihe von Zusammenstössen werden sich die getrennten Ionen wieder vereinigen an Stellen, die dem Herde der Dissociation fern liegen, resp. sie werden ungesättigte Verbindungen oder chemische Vereinigungen mit Molecülen anderer Art, mit denen sie zusammentreffen, bilden. Es liegt in der Natur des glühenden Körpers sowie der berührenden Gasmolecüle begründet, ob der positive oder negative Bestandtheil des Molecüles im Momente der Spaltung entladen wird, d. h. die Frage nach dem Vorzeichen der Electrisirung der Gase durch glühende Körper kann nur das Experiment entscheiden.

Ist demnach das Gas durch den Glühprocess mit electrischen Ionen positiver oder negativer Art durchsetzt, so

1) Vgl. in Betreff der Electricitätsleitung durch erhitzte Gase: Hittorf, Wied. Ann. 21. p. 133. 1884; Becquerel, Ann. de chim. et de phys. (3) 39. p. 355. 1883; Blondlot, Beibl. 11. p. 474. 1887.

2) Vgl. unsere Mittheilung, Wied. Ann. 31. 126. 1887.



wird sein Leitungsvermögen sich als negativ oder positiv unipolar herausstellen müssen. Liegt die Dissociationstemperatur des Gases relativ niedrig, so kann die Erhitzung auch in der weiteren Umgebung des glühenden Körpers über dieselbe steigen, ein Zerfallen der Molecüle demnach im freien Gasraum erfolgen. Da in diesem Falle keines der beiden Ionen eines Molecüls entladen wird, so enthält jetzt das Gas positiv und negativ geladene Atome zugleich, die Electrisirung der Electrode nimmt ab, die Leitungsfähigkeit des Gases nähert sich der normalen. Bewegung des Gases bringt mehr Molecüle in directen Contact mit dem glühenden Körper und vermindert die Temperatur der Umgebung, sie wirkt also verstärkend auf die Electrisirung.

Ebenso werden grosse Oberflächen bei gleicher Temperatur kräftiger erregend wirken, als kleine.“

Diese im Vorigen gegebene Theorie erklärt das Auftreten freier Electricität in dem den glühenden Körper berührenden Gase, gibt Rechenschaft von dem Bestehen der unipolaren Leitung, begründet die Abnahme der Electrisirung mit sehr hoch steigender Temperatur in Sauerstoff und Luft, sowie die Zunahme beim Anblasen des glühenden Körpers.[1]) Eine Abnahme der electrischen Erregung mit steigender Temperatur haben wir in Wasserstoff allerdings nicht nachweisen können. Dieser Umstand weist wohl auf eine höher liegende Dissociationstemperatur des Wasserstoffs hin.

Sehr bemerkenswerth scheint das Verhalten des Quecksilberdampfes. Wenn derselbe nämlich, wie die Versuche vermuthen lassen, nicht electromotorisch wirkt, so liegt darin eine Bestätigung der Theorie; die einatomigen Molecüle des Quecksilberdampfes sind einer Spaltung in electrisch polarisirte Ionen nicht fähig.[2])

Das Erscheinen negativer Werthe der electromotorischen Kraft in hoch evacuirten Räumen und bei höheren Glühzuständen ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass

1) Elster u. Geitel, Wied. Ann. 31. p. 124. 1887.

2) Einen ähnlichen Schluss zog Schuster aus der Form der electrischen Entladung in Hg-Dampf. A. Schuster, l. c. p. 19.



nach Verbrauch des Sauerstoffs (Oxydation der Platindämpfe) die von den Glaswänden des Recipienten verdampfenden Feuchtigkeitsreste durch den hellglühenden Draht zersetzt werden, und damit freier Wasserstoff in denselben gelangt. Auch der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des glühenden Drahtes auf die electromotorische Kraft widerspricht der Theorie nicht. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass infolge der fortgesetzten Dissociation an seiner Oberfläche der glühende Draht Veränderungen erfährt, die sich auch noch auf andere Weise als durch Herabsinken der electromotorischen Kraft, nämlich durch Brüchigwerden, äussern.

Wie die oben entwickelte Anschauung auch mit dem Verhalten des erhitzten Gases im magnetischen Felde in Einklang zu bringen ist, kann aus der ausführlichen Darstellung in den Wiener Berichten ersehen werden.

Die hier zu Grunde gelegte Theorie ist vielleicht geeignet, Aufschluss über einige Erscheinungen zu geben, die den von uns beobachteten verwandt sind, sowie auch Anregungen zu neuen Versuchen zu bieten.

Wir denken dabei an die von Hittorf[1]) und Goldstein[2]) beobachtete Thatsache, dass bei Weissgluht der Kathode electrische Ströme durch ein Vacuum hindurchgehen, das sich ihnen gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur der Kathode absolut isolirend verhält. Ist das Vacuum hoch genug und nicht über Sauerstoff hergestellt, und werden insbesondere Kohlenfäden verwendet, so liefert das Erglühen derselben nach unseren Versuchen schon von selbst einen secundären Strom, der dem in dem Versuche verwandten primären gleichgerichtet ist.

Der Uebergang des letzteren wird also durch Vermittelung der Ionen mit erfolgen, die schon den ersten zu Stande brachten. Wäre die Anode glühend, so würde der durch das Glühen erzeugte secundäre Strom entgegengesetzt dem primären laufen, also eine Ausbildung desselben direct erschweren. Der Umstand, dass Goldstein[3]) die Erschei-

1) Hittorf, l. c. p. 136.
2) Goldstein, Wied. Ann. 24. p. 83. 1885.
3) Goldstein, l. c. p. 91.

nung, die mit Kohlenfäden ausnahmslos sich zeigte, nicht so sicher mit weissglühenden Platinelectroden hervorrufen konnte, scheint uns dafür zu sprechen, dass die von uns beobachtete electromotorische Kraft, die ja an Platin, besonders bei Gegenwart von O und Anwendung dicker Drähte, der an Kohlenfäden entgegengesetzt ist, wesentlichen Einfluss hat. Es würde sich geradezu empfehlen, in einem über reinem Sauerstoff hergestellten Vacuum, bei Ausschluss aller Kittungen und gefetteten Hähne den Versuch an einem Platindraht von ca. 0,3 mm Dicke zu wiederholen. Wir glauben, das Ergebniss als wahrscheinlich hinstellen zu können, dass hier ein Glühen der Anode den Primärstrom fördern würde.

Zusatz. Sollte, wie es nach dem Vorhergehenden nicht unwahrscheinlich ist, die Schuster'sche Dissociationshypothese sich geeignet erweisen, das electrische Verhalten von mit glühenden Körpern in Berührung befindlichen Gasen vollständig zu erklären, so würde auf dem Boden derselben auch eine Darstellung der hiermit so eng verwandten Erscheinungen der Flammenelectricität zu versuchen sein. Dabei ist in Erwägung zu ziehen, dass, während der Contact von Gasen an glühenden Körpern die Dissociation der ersteren erst hervorruft, die Flammengase infolge ihrer hohen Eigentemperatur wie der in ihnen sich abspielenden chemischen Processe schon an sich einer fortwährenden Dissociation unterworfen sein können. Vielleicht gelingt es, in Verfolgung der hier angedeuteten Auffassung, die mit der von Giese (l. c.) vertretenen verwandt ist, das electrische Verhalten der Flammen auch für den besonders schwierigen Fall, dass ein glühender Körper in derselben nicht vorhanden ist, befriedigend zu erklären, ohne Heranziehung unserer Hypothese von in der Flamme suspendirten glühenden Partikelchen, deren Existenz zwar nicht unwahrscheinlich, aber auch nicht erwiesen ist.

Wolfenbüttel, im März 1889.

VI. *Ueber eine Methode zur absoluten Messung hoher Potentiale; von K. Waitz.*

Ladet man einen Leiter der Electricität zu einem gewissen Potential, so entsteht an jedem Flächenelement desselben eine nach aussen gerichtete, von der Grösse des Potentials abhängige Kraft, die man für die Flächeneinheit als den electrostatischen Druck bezeichnet. Diesen Druck hat man bisher noch nicht zu bestimmen versucht, nur van Marum[1]) soll sein Vorhandensein durch die Erfahrung constatirt haben, dass mit Wasserstoff gefüllte Ballons durch Electrisirung leichter werden. Gelingt es aber diese Grösse zu messen, so wird man dadurch im Stande sein das Potential des geladenen Körpers auf möglichst directe Weise zu bestimmen.

Ein solches Mittel scheinen Seifenblasen darzubieten, die etwa aus einem Röhrchen herausgeblasen werden, deren Capillardruck man beobachtet, und die man dann electrisirt. Die Electrisirung wirkt der Oberflächenspannung entgegen und die gemessene Druckänderung der Blase gibt das Maass für das Potential derselben. Da hierbei sehr schnell auftretende Druckdifferenzen gemessen werden, so fällt die Capillarconstante der angewandten Seifenlösung gänzlich aus der Betrachtung heraus, und eine Aenderung derselben mit der Zeit oder Temperatur wird ohne Einfluss sein.

Führt man die angedeutete Methode aber etwa in der Art aus, dass man z. B. die Seifenblase an einem Metallröhrchen erzeugt, das als Zuleiter der Electricität dient, oder dass man die an einem Glasröhrchen hängende Blase durch einen möglichst feinen Draht electrisirt, so wird die ursprüngliche Kugelgestalt der Blase sich durch die Electrisirung stark verändern. Das Röhrchen oder der Draht stösst die Blase ab, diese verlängert sich, und man wäre genöthigt, um den gesuchten electrostatischen Druck zu finden, der aus der Dichtigkeit σ der Electricität nach der Gleichung:

$$p = 2\pi\sigma^2$$

sich ergibt, diese Dichtigkeit auf den einzelnen Flächen-

1) Mascart u. Joubert, Leçons sur l'électricité. 1. p. 35.

elementen der unregelmässig gestalteten Blase zu berechnen. Eine Aufgabe, die nur für die einfachsten Formen der Blase lösbar wäre, also unsere Methode unausführbar machte. Es ist demnach vor allem erforderlich, ein Mittel zu finden, durch das die Deformation der Blase bei der Electrisirung ganz vermieden oder doch so klein gemacht wird, dass man sie vernachlässigen kann.

Folgender einfache Kunstgriff führt zu dem gewünschten Ziele. Die Seifenblase wurde nicht als Vollkugel, sondern als Halbkugel erzeugt, und zwar als unterer Theil einer Kugel, deren oberer durch eine hohle Messinghalbkugel gebildet wurde. An diese war an einem Loch auf ihrer Kuppe als Stiel das vertical nach oben gehende Metallröhrchen angelöthet, durch das der Druck der Seifenblase übertragen wurde, und welches zugleich die Zuleitung der Electricität vermittelte. Hierdurch zeigte sich für grössere Blasen von 3 und 4 cm Durchmesser die Deformation bei der Electrisirung so gut wie vollständig vermieden; für Blasen von 2 cm Durchmesser machte sie sich erst bei Ladungen, die grösser als 8000 Volt waren, störend bemerklich, und endlich konnte man noch bei Blasen von weniger als 1 cm Durchmesser bis etwa 4000 Volt mit genügender Genauigkeit beobachten. Man wird also stets für Potentiale, die 8000 Volt überschreiten, Seifenblasen von mindestens 3 cm Durchmesser wählen müssen.

Aber noch aus folgendem Grunde sind für solche hohe Ladungen nur Blasen von grösseren Dimensionen anwendbar. Die Dichtigkeit der Electricität auf einer zum Potential V geladenen Kugel vom Radius r ist bekanntlich:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi}\frac{V}{r}.$$

folglich der electrostatische Druck:

$$p = \frac{1}{8\pi}\frac{V^2}{r^2}. \tag{1}$$

Der Capillardruck in einer Blase von demselben Radius hat aber bei Vernachlässigung der Dicke des Seifenhäutchens den Werth:

$$p = \frac{4\gamma}{r},$$

wo γ die Capillarconstante bedeutet.

Sobald diese beiden p nicht mehr beträchtlich verschiedene Werthe haben, platzt die Blase, d. h. sobald ungefähr:

$$V^2 = 32\gamma\varkappa r$$

wird.

Kleine Blasen werden demnach überhaupt nur bei relativ kleinen Ladungen bestehen bleiben. Es platzten z. B. Blasen von etwa 1, 2, resp. 3 und 4 cm Durchmesser ungefähr bei Ladungen von 10000, 14000, resp. 16–18000 Volt. Wollte man Potentiale von ca. 25000 Volt nach unserer Methode messen, so wären schon Blasen von ca. 6 cm Durchmesser, d. h. also so beträchtliche Dimensionen der Messinghalbkugel nöthig, dass diese nicht mehr ganz leicht als vollkommene Halbkugeln anzufertigen sein würden, und man hätte somit etwa 20000 Volt als obere Grenze der bequemen Anwendbarkeit der Methode.

Für die unter 4000 Volt liegenden Ladungen wird man den kleinen Blasen den Vorzug geben, da sie nach Gleichung (1) mit geringer Aenderung von V schon verhältnissmässig grosse Aenderungen von p zeigen. Mit ihnen wird man die untere Grenze der messbaren Potentialwerthe um so weiter herabsetzen können, je feiner man das Mittel wählt, um die Druckänderungen in der Blase zu bestimmen. Bei den angestellten Versuchen wurden der Bequemlichkeit und Einfachheit halber diese Druckunterschiede direct durch die Niveaudifferenzen einer verticalen Wassersäule gemessen, wobei Spannungen von 1200 Volt noch gut bestimmbar waren. Würde man statt Wasser eine leichtere Flüssigkeit oder statt der verticalen Flüssigkeitssäule eine gegen die Senkrechte geneigte, oder gar die Verschiebung eines Flüssigkeitsindex in einem horizontalen Capillarrohr wählen, so erhielte man eine sehr viel grössere Empfindlichkeit der Methode und könnte noch bedeutend kleinere Ladungen als die genannte messen. Freilich hätte das zuletzt angegebene Verfahren die Unbequemlichkeit, dass man das Volumen der durch den Index abgesperrten Luft kennen müsste.

Nach Gleichung (1) wird man aber nicht direct die beabsichtigten Messungen anstellen können, denn sie setzt voraus, dass die electrisirte Blase allein im Raume vorhanden ist und keinen Einfluss von äusseren Körpern erfährt. Es

ist deshalb nöthig, die Blase mit einer Schutzhülle zu umgeben. Als solche wählt man der Einfachheit der Rechnung halber am besten eine hohle Metallkugel, die zur Erde abgeleitet, d. h. auf dem Potential Null erhalten wird. Ist ihr Radius R, so geht Gleichung (1) über in:

$$(2) \qquad p = \frac{1}{8\pi} \frac{R^2}{(R-r)^2} \cdot \frac{V^2}{r^2},$$

und folglich:

$$(3) \qquad V = r \frac{R-r}{R} \sqrt{8\pi p}.$$

Auch für Gleichung (2) gelten dieselben Erwägungen über die Grenzen der Beobachtungen wie für Gleichung (1), wenn man R so gross wählt, dass $R^2/(R-r)^2$ nicht allzusehr von Eins abweicht, was bei den angestellten Versuchen der Fall war.

Berechnet man p nach (2) für Werthe von V zwischen 10—15000 Volt, so erhält man Drucke, die einige Zehntel Millimeter Wasser betragen. Man sieht also, dass zur Messung derselben ein Mikroskop verwandt werden muss. Dieses liess sich mit Hülfe einer Wasserwage genau horizontal und somit sein Ocularmikrometer, an dem abgelesen wurde, vertical stellen. Die benutzten Vergrösserungen waren 40, 70, 120 und 250fach, und der Werth eines Theilstrichs des Mikrometers betrug dabei 0,03166, 0,01305, 0,00852 und 0,00464 mm; es werden sich aber ohne Schwierigkeit noch stärkere Vergrösserungen anwenden lassen.

Zur Seifenlösung wurde Cocosnussölsodaseife verwandt, zu der etwa $^1/_5$ Volum Glycerin zugesetzt war. Die mit ihr gebildeten Blasen bestanden oft $^1/_4$ Stunde und länger, und die Lösung selbst hielt sich, in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, sehr lange unverändert.

Der Apparat erhielt nach dem Obigen die folgende Form: die zur Erde abgeleitete Schutzhülle wurde gebildet durch zwei gleiche, hohle Kupferhalbkugeln, die mit ihren unter einem rechten Winkel nach aussen gebogenen Rändern aufeinander passten, und von denen die eine mit der Mündung abwärts frei aufgehängt war, während die andere von unten an sie herangeschoben werden konnte, sodass eine geschlossene Kupferkugel hergestellt wurde. Die Kuppe der

oberen Kupferhalbkugel durchsetzte ein Loch von 2 cm Durchmesser, durch das, gut mit Schellack isolirt, vertical das 1,5 mm dicke Metallröhrchen ging, dessen innere Weite ca 1 mm war, und das die Messinghalbkugel mit der Seifenlamelle trug. Die Messinghalbkugel war sorgfältig centrirt eingesetzt, sodass sie mit der an ihr hängenden Lamelle eine zu der äusseren Kupferhülle concentrische Kugel bildete. Von dem Metallröhrchen führte ein kurzer Kautschukschlauch zu einem Dreiweghahn, der gestattete, die Messinghalbkugel, also die Seifenblase, mit einem Wassermanometer, d. h. einem engen Glasröhrchen, das in ein weiteres Gefäss mit Wasser tauchte, oder der äusseren Luft zu verbinden. — Dass die Seifenlamelle die an ihrem unteren Rande zugeschärfte Messinghalbkugel genau zu einer Vollkugel ergänzte, controlirte man mit einem schwach vergrössernden Fernröhrchen, das an Stelle eines Fadenkreuzes eine in Quadrate getheilte Glasplatte enthielt. Bequemer würde sich diese Controle durch eine leicht an der Schutzhülle anzubringende Marke anstellen lassen, aber auch diese ist immer, so lange sich die Capillarconstante der Seifenlösung nicht ändert, überflüssig, wenn man die Manometerröhre mit heisser, concentrirter Schwefelsäure gut gereinigt hat, sodass das Wasser sie vollständig benetzt, denn die Wasserkuppe des Manometers stellt sich in diesem Falle jedesmal bei gleichem Druck genau wieder auf denselben Strich des Ocularmikrometers ein. Zerplatzt also während einer Versuchsreihe eine Seifenblase, und will man eine zweite gleich grosse an der Messinghalbkugel erzeugen, so braucht man die Lamelle nur soweit aufzublasen, bis die Wasserkuppe wieder an dem alten Theilstrich des Mikrometers erscheint.

Zur Ausführung eines Versuches wurde an den unteren Rand der Messinghalbkugel eine Seifenlamelle gebracht, diese bis zu der durch die Messinghalbkugel vorgeschriebenen Grösse aufgeblasen, etwa anhängende Flüssigkeitstropfen von ihr mit Fliesspapier entfernt und die Ver-Verbindung mit dem Manometer hergestellt. Dann schloss man die Schutzhülle, indem ihre untere Hälfte an die obere herangeschoben wurde, und verband den electrischen Leiter, dessen Potential bestimmt werden sollte, mit dem Metall-

röhrchen. Die am Ocularmikrometer abgelesene, sofort erfolgende Verschiebung der Wasserkuppe gab den Druck p, aus dem mit Hülfe der vorher bestimmten Werthe von R und r nach Gleichung (3) V berechnet wurde.

R und besonders r waren sorgfältig mit dem Kathetometer und Sphärometer gemessen.

Benutzt wurden zwei verschiedene Schutzhüllen, welche 20,2, resp. 32,2 cm Durchmesser hatten. Beide waren keine vollkommenen Kugeln, und hauptsächlich die grössere entsprach dieser Gestalt so wenig, dass die mit ihr gewonnenen Resultate nicht angegeben werden sollen. Soweit eine Vergleichung möglich, weichen sie aber nicht mehr als zu erwarten von den Beobachtungen mit der kleineren Schutzhülle ab. Als innere Belegung (Messing-Seifenwasser-Kugel) unseres einen Condensator darstellenden Apparates dienten vier verschiedene Kugeln (Nr. 1 bis 4) mit den Radien:

Nr. 1: $r_1 = 4{,}70$ mm
„ 2: $r_2 = 10{,}15$ „
„ 3: $r_3 = 15{,}09$ „
„ 4: $r_4 = 21{,}20$ „

Prüfung der Methode.

Um über die Zuverlässigkeit der Methode einen Anhalt zu gewinnen, wurden die nach Gleichung (3) berechneten Potentiale mit den aus der Schlagweite am Funkenmikrometer folgenden Werthen verglichen. Zu dem Zwecke war der eine Pol einer Holtz'schen Maschine durch die innere Belegung einer Leydener Flasche mit der Seifenblase und einer Kugel des Funkenmikrometers (2 cm Durchmesser) verbunden, während die andere Mikrometerkugel wie die Schutzhülle, die äussere Belegung der Flasche und der zweite Pol der Maschine zur Erde abgeleitet waren. Die Maschine wurde so langsam gedreht, dass das Wasser im Manometer den Druckänderungen gut folgen konnte, und in dem Moment, wo der Funke übersprang, las man den Manometerstand, der sogleich wieder zurückschnellte, ab.

Die folgenden Tabellen geben vier Beobachtungsreihen, die direct hintereinander mit den Kugeln Nr. 1 bis 4 angestellt wurden. Jede Reihe ist mit einer einzigen Blase

ausgeführt worden. Die Schutzhülle hatte den Radius $R = 10,1$ cm.

Kugel Nr. 4. $r_4 = 21.20$ mm.
Werth eines Ocularstrichs = 0,00464 mm.

Schlagweite	Anzahl der Ocularstr.	Potential C.-G.-S.
1 mm	6,5	14,45
2 "	20	25,34
3 "	40,5	36,06
4 "	66	46,03
5 "	98	56,09

Kugel Nr. 3. $r_3 = 15,09$ mm.
Werth eines Ocularstrichs = 0,00852 mm.

Schlagweite	Anzahl der Ocularstr.	Potential C.-G.-S.
1 mm	6	14,41
2 "	19	25,65
3 "	37,5	36,03
4 "	61	45,95
5 "	90	55,82

Kugel Nr. 2. $r_2 = 10,15$ mm.
Werth eines Ocularstrichs = 0,00852 mm.

Schlagweite	Anzahl der Ocularstr.	Potential C.-G.-S.
1 mm	12	14,50
2 "	36,5	25,28
3 "	71,5	35,39
4 "	118	45,46

Kugel Nr. 1. $r_1 = 4,70$ mm.
Werth eines Ocularstrichs = 0,03166 mm.

Schagweite	Anzahl der Ocularstr.	Potential C.-G.-S.
1 mm	12.5	14,00
2 "	38,5	24,57
3 "	75	34,29

Die Tabellen ergeben zwischen den Resultaten für die Kugeln Nr. 3 und 4 Abweichungen, die im Maximum wenig mehr als 1 Proc. betragen, während die kleinen Kugeln Nr. 1 und 2 besonders bei grösseren Schlagweiten beträchtlich geringere Potentialwerthe liefern, als die beiden grösseren, was seine Erklärung in den früheren Bemerkungen über die Deformation kleiner Blasen findet und zugleich die dortige Behauptung bestätigt, dass zur genauen Bestimmung hoher Potentiale relativ grosse Blasen nöthig seien.

Vergleicht man mit den obigen Zahlen die Potentialwerthe, welche Baille[1]) für die entsprechenden Schlagweiten zwischen einer ebenen und einer schwach gekrümmten Platte, und die, welche Quincke[2]) bei einem Funkenmikrometer mit Kugeln von ebenfalls 2 cm Durchmesser gefunden hat, so erhält man die folgende Uebersicht:

1) Baille, Compt. rend. 94. p. 89. 1882. Beibl. 6. p. 898.
2) Quincke, Wied. Ann. 19. p. 568. 1883.

Schlagweite	Potential in C.-G.-S.		
mm	Baille	Quincke	Mittel aus d. Zahlen für Kugel Nr. 3 u. 4
1	14,67	14,78	14,43
2	25,51	26,39	25,54
3	35,85	37,31	36,04
4	44,77	46,69	45,96
5	54,47	56,35	55,95

Die angegebene Methode liefert also durchweg Zahlen, die in guter Uebereinstimmung mit den von Baille und Quincke gefundenen sind.

Tübingen, Phys. Inst., März 1889.

VII. *Bestimmung des Siedepunktes des Ozons und der Erstarrungstemperatur des Aethylens; von K. Olszewski.*

(Aus dem 95. Bde. der Sitzungsber. der kais. Acad. der Wiss. zu Wien, II. Abth., vom 20. Jan. 1887; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Wenn ozonirter Sauerstoff einem hohen Drucke (125 Atmosphären) und der Temperatur des unter Atmosphärendruck verdampfenden Aethylens (—102,5°) ausgesetzt wird, so erhält man, wie bereits Hautefeuille und Chappuis gezeigt haben, Ozon als dunkelblaue Flüssigkeit, welche sich auch nach dem Aufheben des Druckes bei der genannten Temperatur kurze Zeit flüssig erhält. Schon aus den obigen Untersuchungen konnte man schliessen, dass die Siedetemperatur des Ozons nicht bedeutend unter der Siedetemperatur des Aethylens liege, und ich glaubte, das Ozon, dessen Siedetemperatur ich bestimmen wollte, durch Einleiten von ozonirtem Sauerstoff in ein bis —150° gekühltes Glasröhrchen unter Atmosphärendruck verflüssigen zu können. Indessen zeigten mir einige zu diesem Zwecke angestellte Versuche, dass eine Verflüssigung des Ozons durch Einleiten des mittelst des Siemens'schen Apparates ozonirten Sauerstoffes in eine durch flüssiges Aethylen bis —151° gekühlte Glasröhre nicht zu erzielen war. Der Grund liegt wohl sicherlich darin, dass die wenigen Pro-

cente des Ozons, welche der ozonirte Sauerstoff enthält, durch den Sauerstoff, dessen Siedetemperatur viel niedriger liegt, an der Verflüssigung gehindert werden.

Bei den folgenden Versuchen beschloss ich deshalb, eine niedrigere Temperatur anzuwenden, nämlich die Temperatur des unter Atmosphärendruck siedenden Sauerstoffs (—181,4°). In der Sauerstoffverflüssigungsröhre meines Apparates[1]) wurde ein engeres Glasröhrchen befestigt, in der äusseren Verflüssigungsröhre Sauerstoff unter Druck verflüssigt, hierauf von jedem Drucke entlastet und zugleich in das innere durch den nunmehr siedenden Sauerstoff gekühlte Röhrchen ozonirter Sauerstoff eingeleitet. Das Ozon verflüssigte sich dabei mit Leichtigkeit als eine dunkelblaue Flüssigkeit, während der Sauerstoff unverflüssigt durch die obere Oeffnung des Röhrchens entwich. Nach Verlauf einiger Minuten sammelte sich in dem Röhrchen ein Tröpfchen flüssigen Ozons, welcher auch dann in diesem Zustande verblieb, wenn der als Kältemittel dienende flüssige Sauerstoff vollständig verdampft war; nur musste alsdann das Einleiten des ozonirten Sauerstoffes in das Röhrchen aufgehalten werden, indem sonst das flüssige Ozon bei der erhöhten Temperatur durch den Strom des Sauerstoffes fortgerissen wurde. Nach dem Verdampfen des flüssigen Sauerstoffs behält das flüssige Ozon noch die Temperatur des den Apparat umgebenden Aethylens (—150°), und wiewohl diese Temperatur zur Verflüssigung des Ozons des ozonirten Sauerstoffs nicht ausreichte, reicht sie jedoch vollkommen aus, um bereits flüssiges Ozon in flüssigem Zustande zu erhalten. Will man die Menge des flüssigen Ozons vergrössern, so kann man in dem Apparate abermals Sauerstoff verflüssigen und denselben wieder als Kältemittel benutzen; diese Operation kann auch zum dritten mal wiederholt werden, wenn nur die Menge des flüssigen Aethylens dazu ausreicht. Wird dabei der in der Natterer'schen Flasche aufgespeicherte Sauerstoff in dem Grade verbraucht, dass das Manometer bereits einen Druck von nur 30 Atmosphären anzeigt, so muss die Flasche durch eine neue, Sauerstoff

1) K. Olszewski, Sitzungsber. der Acad. der Wiss. in Krakau **14.** p. 181. 1885. Auch Wied. Ann. **31.** p. 58. 1887.



unter etwa 50 Atmosphären enthaltende ersetzt werden. Die Menge des flüssigen Ozons ist auch bei gelungenem Verlauf des Experimentes nicht bedeutend und übersteigt in einem 2 mm weiten Röhrchen nicht die Höhe von 6 mm.

Das reine Ozon verbleibt bei der Siedetemperatur des Sauerstoffs als dunkelblaue Flüssigkeit, welche in ganz dünnen Schichten durchsichtig erscheint, in etwas dickeren aber (2 mm) fast undurchsichtig wird. Der Versuch, dass flüssige Ozon durch Erniedrigung der Siedetemperatur des kühlenden Sauerstoffs mittelst Evacuiren zum Erstarren zu bringen, führte nicht zum erwünschten Resultate, schon aus dem Grunde, weil sich alsdann auch der Sauerstoff, beim stärkeren Evacuiren auch die Luft, in der offenen Ozonröhre verflüssigte und das Ozon durch diese Flüssigkeiten verunreinigt und stark verdünnt wurde.

Behufs Bestimmung der Siedetemperatur des Ozons wurde das Röhrchen mit dem flüssigen Ozon aus dem Apparate herausgenommen und in ein anderes Gefäss gestellt, welches flüssiges, durch Evacuiren bis etwa -140^0 erkaltetes Aethylen enthielt. Das Ozon erhielt sich dabei lange im flüssigen Zustande und begann erst dann zu verdampfen, wenn die Temperatur des Aethylens sich nahe bis auf seine Siedetemperatur gesteigert hatte. Die Temperatur des Aethylens, die mittelst eines Schwefelkohlenstoffthermometers bestimmt und im Augenblicke des beginnenden Verdampfens des Ozons abgelesen wurde, betrug -109^0, welche -106^0 des Wasserstoffthermometers entsprechen. Der Siedepunkt des reinen Ozons liegt somit annähernd bei -106^0.

Die Versuche mit flüssigem Ozon erheischen grosse Vorsicht wegen leichter Explodirbarkeit dieses Körpers. Kommt nämlich das flüssige Ozon mit Aethylengas in Contact, was bei der Anstellung obiger Versuche leicht möglich ist, so explodirt dasselbe trotz der niedrigen Temperatur äusserst heftig. Bei einem Versuche explodirte ein Tropfen flüssigen Ozons im Augenblicke des beginnenden Siedens, da ich eben die Temperatur des Aethylens ablesen wollte, mit solcher Heftigkeit, dass das dreifache Glasgefäss des Apparates vollständig zertrümmert und das Glas theilweise zu feinem Staub verwandelt wurde. Wird der Contact des Ozons mit den

brennbaren Gasen ausgeschlossen, so ist keine Explosion zu befürchten, denn das reine Ozon zersetzt sich weder bei seiner Siedetemperatur, noch bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur. Ein kleines Tröpfchen flüssigen Ozons, welches ich in einem Glasröhrchen zugeschmolzen habe, verwandelt sich bei der gewöhnlichen Temperatur in ein bläuliches Gas, welches durch Eintauchen des Röhrchens in flüssiges Aethylen wieder als dunkelblaue Flüssigkeit erhalten werden kann.

Erstarrung des Aethylens.

Schon früher[1]) habe ich es versucht, flüssiges Aethylen durch Verdampfen im Vacuum zur Erstarrung zu bringen, ohne hierbei jedoch das erwünschte Resultat zu erzielen; durch Erniedrigung des Druckes bis 1 bis 2 mm Hg wurde zwar die Temperatur des Aethylens bis -162^0 herabgesetzt, dasselbe verblieb aber dabei noch flüssig und durchsichtig. Diese Versuche wiederholte ich jetzt unter Anwendung von flüssigem Sauerstoff als Kältemittel behufs Erzielung noch niedrigerer Temperaturen. Die Zusammenstellung des Apparates war dieselbe wie bei der Verflüssigung des Ozons. In das Glasröhrchen, welches in den unter Druck verflüssigten Sauerstoff tauchte, wurde Aethylengas eingeleitet und nach Verflüssigung einiger Tropfen desselben der flüssige Sauerstoff von dem Drucke vollkommen befreit. Das Aethylen erstarrte nun bald bei der Siedetemperatur des Sauerstoffs ($-181{,}4^0$) zu einer weissen, krystallinischen, etwas durchscheinenden Masse. Jetzt wurde der Hahn, durch welchen der Sauerstoff nach aussen entwich, geschlossen, wodurch der Druck und die Temperatur des Sauerstoffs allmählich stieg; in dem Augenblicke, in welchem das Manometer 3,4 Atmosphären anzeigte, fing das Aethylen an zu schmelzen. Nach meinen früheren Versuchen[2]) entspricht dem obigen Drucke eine Temperatur des flüssigen Sauerstoffes von -169^0, welche mithin als Schmelzpunkt des Aethylens zu betrachten ist.

---

1) K. Olszewski, Compt. rend. **101**. p. 238. 1885.

2) K. Olszewski, Compt. rend. **100**. p. 350. 1885.

VIII. *Ueber die Wärmeerscheinungen bei der Ausdehnung der Gase; von Ladislaus Natanson.*

1. In einer berühmten Abhandlung[1]) beschreibt Joule folgenden Versuch: „Ich brachte die Behälter (zwei kupferne Behälter von 136,5 und 134 Cubikzoll Inhalt) und das Verbindungsstück in besondere Calorimeter. In das erste Gefäss wurden 2828 Cubikzoll trockener Luft hineingepresst; das zweite war leer. Nachdem der Hahn geöffnet wurde, und Gleichgewicht sich hergestellt hatte, fand ich, dass 2,36° (F.) Kälte per Pfund Wasser in demjenigen Behälter erzeugt wurden, aus welchem Luft ausströmte, während 2,38° Wärme in dem anderen und 0,31° Wärme in dem Verbindungsstück erzeugt wurden."

2. Die übliche Erklärung dieser Erscheinung dürfte man wohl kaum als eine vollständige gelten lassen. Richtig ist es ohne Zweifel, dass ein Gasstrom entsteht, dessen mechanische Energie dem im ersten Behälter zurückbleibenden Gase als Wärme entzogen wird; dadurch ist aber z. B. keineswegs genügend erklärt, weshalb eben den zurückbleibenden und nicht etwa den durchgehenden Gasmolecülen Energie entzogen wird. Eine einfache Erklärung dafür ergibt sich, wie ich hier zu beweisen beabsichtige, aus der kinetischen Gastheorie, wodurch die bekannte thermodynamische Theorie der obigen Erscheinung eine vielleicht unerwartete Ergänzung findet. Diese Erklärung ergibt sich aus dem Maxwell'schen Gesetze, wobei bemerkenswerth ist, dass das Wesen der Erscheinung durch die Verschiedenheit der Geschwindigkeiten einzelner Molecüle bedingt ist, daher hier das Maxwell'sche Gesetz eine viel wichtigere Rolle spielt, als in manchen anderen Fragen der Gastheorie.

3. In einem Gefässe A, dessen Volumen V sein mag, seien N Molecüle enthalten, deren wahrscheinlichste Geschwindigkeit $= \alpha$ sei. Alsdann ist für:

1) Joule, Scientific papers. 1. p. 183. 1884.

(1) $$\frac{2N}{\alpha^3\sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} \sin\theta \, dv \, d\theta$$

Molecüle die Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ und der von der Bewegungsrichtung mit einer festen Geraden im Raume eingeschlossene Winkel zwischen θ und $\theta + d\theta$ enthalten. Solche Molecüle wollen wir kurzweg als „Molecüle (v, θ)" bezeichnen. Wir setzen nun voraus, dass zur Zeit $t = 0$ ein unendlich kurzes Verbindungsrohr, dessen Querschnitt S heissen mag, zwischen dem Gefässe A und einem anderen, vollständig leeren, B, geöffnet wird. Während einer sehr kurzen Zeitperiode τ, die mit dem Augenblicke der Oeffnung begonnen hat, trifft eine gewisse Anzahl Molecüle die Fläche S. Je grösser die Geschwindigkeit eines Molecüls, desto grösser ist für dasselbe die Wahrscheinlichkeit, während der Zeit τ die Fläche S zu erreichen. In das Gefäss B müssen somit vorzüglich die schnellsten Molecüle eindringen, während unter den in A zurückgebliebenen die langsameren jetzt häufiger als früher vorkommen werden. Diese Ueberlegung erklärt im wesentlichen die Temperaturerhöhung in B und die Temperaturerniedrigung in A.

Es kann leicht bewiesen werden, dass die Fläche S während der Zeit τ von:

(2) $$\frac{S v \tau \cos\theta}{V} \frac{2N}{\alpha^3\sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} \sin\theta \, dv \, d\theta$$

Molecülen (v, θ) getroffen wird; die Gesammtzahl der während der Zeit τ durchgehenden Molecüle wird hieraus zu:

(3) $$\frac{S\tau}{V} \frac{N\alpha}{2\sqrt{\pi}}$$

berechnet. Daraus ergibt sich Folgendes. Dass sich zwischen den hindurchgehenden Molecülen ein willkürlich gewähltes mit einer Geschwindigkeit v bis $v + dv$ bewegen, und unter dem Winkel θ bis $\theta + d\theta$ die Fläche S erreichen wird, dafür besteht die Wahrscheinlichkeit:

(4) $$\frac{4}{\alpha^4} v^3 e^{-v^2/\alpha^2} \sin\theta \cos\theta \, dv \, d\theta,$$

dass dagegen ein aus der Gasmasse herausgegriffenes Molecül

Geschwindigkeit und Richtungswinkel haben wird, die zwischen denselben Grenzen liegen, dafür besteht die Wahrscheinlichkeit:

(5) $$\frac{2}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^3 e^{-v^2/\alpha^2} \sin\theta\, dv\, d\theta.$$

Solange die Geschwindigkeit eines Molecüls kleiner ist als $2\alpha/\sqrt{\pi}$, wird es wahrscheinlicher sein, dasselbe in der Gasmasse, als unter den heraustretenden zu finden; das Umgekehrte gilt, wenn die Geschwindigkeit grösser ist, als $2\alpha/\sqrt{\pi}$. Unter den heraustretenden Molecülen ist nicht mehr α, sondern $\alpha\sqrt{3/2}$ [1]) die am häufigsten vorkommende Geschwindigkeit; die mittlere Geschwindigkeit ist nicht mehr $2\alpha/\sqrt{\pi}$; sie beträgt $3\alpha\sqrt{\pi}/4$, ist also im Verhältnisse $3\pi/8$ grösser geworden.[2])

Die Formeln (4) und (5) kann man zur Berechnung der Mittelwerthe des Geschwindigkeitsquadrates benutzen. Man findet:

1) Mittelwerth des Geschwindigkeitsquadrates der in A vor der Zeit der Oeffnung gewesenen Molecüle $\overline{v^2} = \frac{3}{2}\alpha^2$.

2) Mittelwerth des Geschwindigkeitsquadrates der durch S hindurchgehenden Molecüle $\overline{v^2} = 2\alpha^2$.

Die erste aus A heraustretende Gasschicht muss danach eine absolute Temperatur haben, die $^4/_3$ *der absoluten Temperatur des anfänglich vorhandenen Gases beträgt.* Nennen wir diese Maximaltemperatur T' und die anfängliche T_0, so gilt die Gleichung $T' = \frac{4}{3} T_0$ unabhängig von der Natur des Gases, vom Drucke, von der Grösse der Oeffnung u. s. w.

Um nun den thatsächlichen Vorgang, welcher bei der Joule'schen Erscheinung stattfindet, zu erfassen, wollen wir uns den Uebergang von Molecülen aus dem ersten Gefässe in das zweite auf zweierlei Arten vollzogen denken. Der

---

1) Sie ist also der früheren Geschwindigkeit des mittleren Quadrates gleich.

2) In dieser Rechnung ist von den Zusammenstössen der Molecüle gänzlich abgesehen worden. Nach den bekannten allgemeinen Sätzen der Gastheorie ist dieses Verfahren durchaus gerechtfertigt; es kann aber auch den Zusammenstössen leicht Rechnung getragen werden, wozu die von O. E. Meyer angegebene Methode anzuwenden ist.

erste Fall bestehe darin, dass die Gefässe und deren Umgebung für Wärme vollkommen undurchdringlich sind; dies sei der adiabatische Vorgang. Ein zweiter Fall sei der, dass das Gas, die Gefässe und deren Umgebung vollkommene Leiter sind und mit unendlichen Wärmebehältern in Verbindung stehen, sodass jede Temperaturänderung im Gase augenblicklich verschwindet und die anfängliche Temperatur für immer erhalten bleibt. In diesem Falle heisse der Vorgang isothermisch. Erfolgt der Vorgang adiabatisch, so kann selbstverständlich in Calorimetern, die die Gefässe enthalten, kein Wärmeeffect bemerkt werden; im Gase selbst finden dagegen Temperaturänderungen statt, die mit der Zeit variabel sind, und die wir später eingehend untersuchen werden. Erfolgt der Vorgang isothermisch, so ist die Temperatur des Gases in beiden Recipienten stets die anfängliche, dem ersten Calorimeter wird jedoch eine Wärmemenge entzogen und dem zweiten eine gleiche zugeführt, die sich aus der Anzahl der herübergetretenen Molecüle (Hälfte der gesammten Zahl, wenn die Gefässe gleich sind) und dem Mittelwerthe $2\alpha^2$ des Quadrates ihrer Geschwindigkeiten berechnet. Denn in diesem Falle ist unsere vorige Rechnung auf jeden Augenblick der Erscheinung anwendbar.

Der wirkliche Vorgang bei der erwähnten Erscheinung muss zwischen diesen Extremen liegen. Da das Wärmeleitungsvermögen der Luft unbedeutend ist, so wird sich der Vorgang anfangs dem adiabatischen nähern; später aber wird er sich dem isothermischen anlehnen, indem die Wärmecapacität der Luftmenge gegen diejenige der Calorimeter unbedeutend ist. Ohne die Wärmeleitung des Gases, der Gefässe und der Calorimeter zu berücksichtigen, kann man also eine genaue Theorie der Joule'schen Erscheinung nicht entwickeln. Da nun dafür in dem Joule'schen Versuche die Anhaltspunkte fehlen, so wollen wir uns damit begnügen, Joule's Resultat mit der Gleichung $T' = \frac{2}{3} T_0$ zu vergleichen. Wäre der Vorgang streng isothermisch, so hätte Joule dieser Gleichung zufolge im Calorimeter eine Wärmetönung von 2,85° F. beobachten sollen; in der That hat er 2,38° F. beobachtet. Aus Joule's Beobachtung ergibt sich umgekehrt, dass die in das leere Gefäss übergetragene Wärmemenge,

auf die Luft allein concentrirt, dieselbe um 80,2° C. erwärmt hätte. Die Gleichung $T' = \frac{4}{3} T_0$ würde 96° C. erfordern.

Wir wollen jetzt die Theorie der adiabatisch stattfindenden Joule'schen Erscheinung weiter zu entwickeln suchen.

4. Ein Gefäss, dessen Volumen gleich V ist, wird in dem Momente $t = 0$ mittelst einer Oeffnung S mit einem unendlich grossen Raume in Verbindung gesetzt, welcher leer war und auch später als leer betrachtet werden darf. Befinden sich zur Zeit t im Gefässe $N_{v,\theta}$ Molecüle (v, θ), wobei die feste Gerade auf S senkrecht und nach aussen errichtet sein soll, so muss, wie auch $N_{v,\theta}$ von v und θ abhängen mag, während der Zeit von t bis $t + dt$, die Anzahl $Sv \cos\theta N_{v,\theta} dt / V$ von Molecülen dieser Categorie das Gefäss verlassen. Danach haben wir:

$$\text{(1)} \qquad \frac{Sv \cos\theta}{V} N_{v,\theta} dt = -d N_{v,\theta}$$

zu setzen, woraus sich:

$$\text{(2)} \qquad N_{v,\theta} = N^0_{v,\theta} \cdot e^{-Svt \cos\theta / V}$$

ergibt. $N^0_{v,\theta}$ bedeutet den Werth, den $N_{v,\theta}$ zur Zeit $t = 0$ hatte. Da damals das Maxwell'sche Gesetz herrschte, so ist:

$$\text{(A)} \qquad N_{v,\theta} = \frac{2N^0}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Svt \cos\theta / V} \sin\theta \, dv \, d\theta.$$

Hierin bedeutet N^0 die Gesammtzahl der vorhandenen Molecüle.

In der Gl. (1) ist stillschweigend angenommen worden, dass darin $\cos\theta$ positiv ist. Die Formel (A) betrifft somit die Molecüle, die sich augenblicklich zur Fläche S hinbewegen, also nur die Hälfte der gesammten Anzahl. Beachtet man indessen, dass die an S anlangenden Molecüle, anstatt von einer Wand zurückzuprallen und damit in die Categorie der von S sich entfernenden zu treten, das Gefäss vollständig verlassen, so kann man beweisen, dass für die zweite Hälfte folgendes Vertheilungsgesetz gilt:

$$\text{(B)} \qquad \frac{2N^0}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{+Svt \cos\theta / V} \sin\theta \, dv \, d\theta.$$

Man hat in (A) zwischen 0 und $\pi/2$, in (B) zwischen $\pi/2$ und π nach θ zu integriren. Anstatt dessen kann in dem weiter zu behandelnden Falle das Resultat der Integration in (A) mit 2 multiplicirt werden.

Die Zahl der zur Zeit t im Gefässe gebliebenen Molecüle wird aus der Gleichung gefunden:

$$(3) \qquad N = \frac{4 N^0}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-S v t \cos\theta / V} \sin\theta \, dv \, d\theta, \qquad \text{d. h.:}$$

$$(4) \qquad N = \frac{2}{\sqrt{\pi}} N^0 e^{h^2} H, \qquad \text{worin:}$$

$$(5) \qquad h = \frac{S \alpha t}{V} \qquad \text{und} \qquad (6) \qquad H = \int_h^\infty e^{-x^2} dx$$

gesetzt ist. Die Grösse h ist der Zeit t proportional und von der Dimension Null. Die Gl. (4) gibt also an, wie sich die Zahl der Molecüle im Gefässe mit der Zeit ändert. Um von diesem Gesetze ein Bild zu gewinnen, ist folgendes Beispiel berechnet worden. Das Volumen V sei gleich 1 l = 1000 ccm. Es wird mit Luft bei 15° C. gefüllt; alsdann ist α nahe gleich $4 \cdot 10^4$ cm/sec. Eine 1 qcm grosse Oeffnung wird den Molecülen in ein unendliches Vacuum geboten. Alsdann fliesst das Gas in folgender Weise heraus:

$t = 0$	$N = N^0$	$t = \frac{1}{10}$ Sec. . .	$N = 0{,}255\,N^0$
$t = \frac{1}{200}$ Sec. . .	$N = 0{,}896\,N^0$	$t = \frac{1}{2}$ Sec. . .	$N = 0{,}056\,N^0$
$t = \frac{1}{100}$ Sec. . .	$N = 0{,}809\,N^0$	$t = 1$ Sec. . .	$N = 0{,}028\,N^0$
$t = \frac{1}{20}$ Sec. . .	$N = 0{,}427\,N^0$	$t = \infty$	$N = 0.$

Wir wollen jetzt den Mittelwerth a des Geschwindigkeitsquadrates für die zur Zeit t zurückgebliebenen Molecüle zu bestimmen suchen. Es ist:

$$(7) \qquad a = \frac{\int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v^4 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-S v t \cos\theta / V} \sin\theta \, dv \, d\theta}{\int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-S v t \cos\theta / V} \sin\theta \, dv \, d\theta},$$

woraus:

$$(8) \qquad a = \alpha^2 \left[1 + \frac{(1 + 2h^2) e^{h^2} H - h}{2 e^{h^2} H} \right]$$

folgt. Für $t = 0$ liefert (8), wie zu erwarten war, $\frac{3}{2}\alpha^2$, für $t = \infty$ dagegen ergibt sich $a = \alpha^2$. Bezeichnen wir $\frac{3}{2}\alpha^2$ mit a^0, so haben wir für das oben vorausgesetzte numerische Beispiel folgende Werthe von a:

$t = 0$	$a = a^0$	$t = \frac{1}{10}$ Sec. . . .	$a = 0{,}72\, a^0$
$t = \frac{1}{200}$ Sec. . . .	$a = 0{,}97\, a^0$	$t = \frac{1}{2}$ Sec. . . .	$a = 0{,}68\, a^0$
$t = \frac{1}{100}$ Sec. . . .	$a = 0{,}93\, a^0$	$t = \infty$	$a = 0{,}67\, a^0$.
$t = \frac{1}{20}$ Sec. . . .	$a = 0{,}78\, a^0$		

Es bleibt noch übrig, das mittlere Geschwindigkeitsquadrat für solche Molecüle, die gerade zur Zeit t ausströmen, zu ermitteln. Diese Grösse soll b heissen. Sie wird aus:

$$(9) \qquad b = \frac{\int\limits_0^\infty \int\limits_0^{\pi/2} v^5 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Svt\cos\theta/V} \sin\theta\cos\theta\, dv\, d\theta}{\int\limits_0^\infty \int\limits_0^{\pi/2} v^3 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Svt\cos\theta/V} \sin\theta\cos\theta\, dv\, d\theta} \qquad \text{zu:}$$

$$(10) \qquad b = 2\alpha^2\left[1 + \frac{h}{2}\,\frac{h - (1 + 2h^2)e^{h^2} H}{1 - 2h e^{h^2} H}\right]$$

berechnet. Für $t = 0$ folgt $b = 2\alpha^2$, was schon bekannt ist. Für $t = \infty$ findet man $b = \alpha^2$.

5. Wir untersuchen jetzt einen anderen Fall. Das Gas strömt aus einem Behälter I in einen zweiten II. Um die Rechnung einfacher zu gestalten, setzen wir voraus, dass die Volumina der Behälter einander gleich sind, und zwar beide V betragen. Es hätte keine Schwierigkeit, nach denselben Methoden den allgemeineren Fall zu berechnen. Wir fassen die zu untersuchende Erscheinung auf lediglich als eine Neugruppirung der Gasmolecüle im Raume und vernachlässigen die dabei stattfindenden Aenderungen in der Zahl und Beschaffenheit der Zusammenstösse. Wir dürfen somit:

$$(1) \qquad -\frac{dN_{v,\theta}^{(1)}}{dt} = +\frac{dN_{v,\theta}^{(2)}}{dt} = \frac{Sv\cos\theta}{V}\left(N_{v,\theta}^{(1)} - N_{v,\theta}^{(2)}\right)$$

setzen, woraus sich:

$$(2)\qquad \begin{cases} N^{(1)}_{v,\theta} = \frac{1}{2} N^{0}_{v,\theta} (1 + e^{-2kv\cos\theta/\alpha}) \\ N^{(2)}_{v,\theta} = \frac{1}{2} N^{0}_{v,\theta} (1 - e^{-2kv\cos\theta/\alpha}) \end{cases}$$ und:

ergibt. Hierin ist:

$$(3)\qquad \frac{S\alpha t}{V} = k$$

gesetzt worden; mit $N^{(1)}_{v,\theta}$, $N^{(2)}_{v,\theta}$ ist die Anzahl von Molecülen (v, θ), die zur Zeit t im ersten, resp. im zweiten Behälter sich befinden, mit $N^{0}_{v,\theta}$ die Gesammtzahl dieser Molecüle bezeichnet worden. Natürlich sind diese Formeln wieder so zu verstehen, dass man bei negativen Werthen von $\cos\theta$ das Zeichen des Exponenten zu wechseln und nach θ zwischen $\pi/2$ und π zu integriren hat.

Diese Gesetze haben wir jetzt in ähnlicher Weise, wie früher geschehen, anzuwenden. Die Zahl der im ersten, resp. im zweiten Behälter zur Zeit t enthaltenen Molecüle finden wir aus:

$$(4)\qquad N^{(1)} = \tfrac{1}{2} N^{0} \left(1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{k^2} K\right) \text{ und } N^{(2)} = \tfrac{1}{2} N^{0} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{k^2} K\right),$$

worin:

$$(5)\qquad \int\limits_k^\infty e^{-x^2} dx = K$$

gesetzt und die Totalzahl aller Molecüle mit N^0 bezeichnet ist. Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat für die im ersten, resp. im zweiten Behälter befindlichen Molecüle, welches wir mit $a^{(1)}$, resp. $a^{(2)}$ bezeichnen, berechnen wir aus:

$$(6)\qquad \begin{cases} a^{(1)} = \dfrac{\int\limits_0^\infty \int\limits_0^{\pi/2} v^4 e^{-v^2/\alpha^2} (1 + e^{-2kv\cos\theta/\alpha}) \sin\theta \, dv \, d\theta}{\int\limits_0^\infty \int\limits_0^{\pi/2} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} (1 + e^{-2kv\cos\theta/\alpha}) \sin\theta \, dv \, d\theta} \quad \text{und:} \\ a^{(2)} = \dfrac{\int\limits_0^\infty \int\limits_0^{\pi/2} v^4 e^{-v^2/\alpha^2} (1 - e^{-2kv\cos\theta/\alpha}) \sin\theta \, dv \, d\theta}{\int\limits_0^\infty \int\limits_0^{\pi/2} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} (1 - e^{-2kv\cos\theta/\alpha}) \sin\theta \, dv \, d\theta}, \end{cases}$$

woraus folgt:

$$(7)\quad \begin{cases} a^{(1)} = \frac{3}{2}\alpha^2\left[1 - \frac{2k}{3\sqrt{\pi}}\frac{1-2ke^{k^2}K}{1+\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{k^2}K}\right] \quad \text{und:} \\ a^{(2)} = \frac{3}{2}\alpha^2\left[1 + \frac{2k}{3\sqrt{\pi}}\frac{1-2ke^{k^2}K}{1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}e^{k^2}K}\right]. \end{cases}$$

Sowohl für $t = 0$, als für $t = \infty$ hat $a^{(1)}$ den Werth $\frac{3}{2}\alpha^2$; sonst ist $a^{(1)}$ kleiner als $\frac{3}{2}\alpha^2$ und hat ein Minimum, welches, wie man sich überzeugt durch Berechnung des Differentialquotienten, auf den Werth $k = 1$ fällt. Danach ist die absolute Temperatur des Gases im ursprünglich gefüllten Behälter folgendem Gesetze unterworfen. Von der anfänglichen Temperatur T_0 an sinkt sie mit der Zeit bis auf ein Minimum, welches $0{,}9362\, T_0$ beträgt; diese niedrigste Temperatur wird nach Verlauf der Zeitperiode $t' = V/S\alpha$ erreicht. (Wie sich weiter unten zeigen wird, steht diese Zeitperiode zur Effusionszeit in nächster Beziehung.) Von da an steigt die Temperatur, bis T_0 hergestellt ist. Der Mittelwerth $a^{(2)}$ dagegen nimmt mit der Zeit stetig ab, und zwar mit dem Werthe $2\alpha^2$ für $t = 0$ beginnend, bis auf $\frac{3}{2}\alpha^2$, für $t = \infty$. Auch in diesem Falle steigt somit die Temperatur in dem ursprünglich leer gewesenen Behälter immer auf $\frac{4}{3}T_0$ im ersten Augenblicke der Erscheinung.

Das mittlere Quadrat der Geschwindigkeiten solcher Molecüle, die zur Zeit t gerade aus dem einen in das andere Gefäss übertreten, ist gleich:

$$(8)\quad \begin{cases} b = \dfrac{\int\limits_0^\infty\int\limits_0^{\pi/2} v^5 e^{-v^2/\alpha^2}(1+e^{-2kv\cos\theta/\alpha})\sin\theta\cos\theta\, dv\, d\theta}{\int\limits_0^\infty\int\limits_0^{\pi/2} v^3 e^{-v^2/\alpha^2}(1+e^{-2kv\cos\theta/\alpha})\sin\theta\cos\theta\, dv\, d\theta} \\ \quad = 2\alpha^2\left[1 + \frac{k}{4}\frac{k-(1+2k^2)e^{k^2}K}{1-ke^{k^2}K}\right], \end{cases}$$

woraus folgt, dass für $t = 0$ und $t = \infty$, $b = 2\alpha^2$, sonst aber kleiner als $2\alpha^2$ ist. Denn der Ausdruck $(1+2k^2)e^{k^2}K - k$ ist $2\int\limits_0^\infty x^2 e^{-x^2-2kx}dx$ gleich, muss also positiv sein. Selbstverständlich ist diese Grösse b einer Temperatur nur inso-

fern proportional anzusetzen, dass sie das Maass der Erwärmung des Gases abgibt, nachdem die Strömung aufgehört hat.

Alle diese Verhältnisse wollen wir mit folgendem Beispiele erläutern. Aus einem 1000 ccm grossen Behälter strömt Luft von 15° C. adiabatisch in ein leeres, ebenfalls 1000 ccm grosses Gefäss. Die Oeffnung soll 1 qcm betragen. Der Verlauf der Erscheinung ist aus der Tabelle ersichtlich, in welcher unter ε der Zeitraum 1/4000 Secunde verstanden werden soll.

Zeit		$\frac{N^{(1)}}{N^0}$	$\frac{N^{(2)}}{N^0}$	$\frac{a^{(1)}}{a^0}$	$\frac{a^{(2)}}{a^0}$	Temperatur	
in ε	in Sec.					im I. Beh.	im II. Beh.
0 ε	0 Sec.	1,0000	0,0000	1,0000	1,3333	+15,00° C.	+111,00° C.
1 ε	1/4000	0,9944	0,0056	0,9981	1,3301	+14,46	110,05
2 ε	1/2000	0,9889	0,0111	0,9963	1,3271	+13,94	109,20
3 ε	3/4000	0,9835	0,0165	0,9945	1,3246	+13,43	108,50
4 ε	1/1000	0,9782	0,0218	0,9928	1,3217	+12,93	107,64
5 ε	1/800	0,9730	0,0270	0,9911	1,3189	+12,45	106,85
10 ε	1/400	0,9482	0,0518	0,9833	1,3055	+10,19	103,00
15 ε	3/800	0,9255	0,0745	0,9764	1,2928	+ 8,20	99,34
20 ε	1/200	0,9045	0,0955	0,9703	1,2809	+ 6,45	95,91
25 ε	1/160	0,8852	0,1148	0,9650	1,2697	+ 4,92	92,67
50 ε	1/80	0,8342	0,1658	0,9540	1,2312	+ 1,76	81,58
75 ε	3/160	0,7535	0,2465	0,9389	1,1866	− 2,59	68,73
100 ε	1/40	0,7138	0,2862	0,9362	1,1591	− 3,38	60,82
150 ε	3/80	0,6608	0,3392	0,9380	1,1207	− 2,84	49,74
200 ε	1/20	0,6277	0,3723	0,9432	1,0957	− 1,34	42,55
300 ε	3/40	0,5895	0,4105	0,9542	1,0658	+ 1,80	33,95
1000 ε	1/4	0,5280	0,4720	0,9824	1,0197	+ 9,93	20,67

6. Hätten wir vorausgesetzt, dass sämmtliche Gasmolecüle mit derselben Geschwindigkeit v sich bewegen, so hätten wir offenbar sowohl für durchgehende, als für gebliebene Molecüle das mittlere Geschwindigkeitsquadrat v^2 gleich gefunden. Alsdann könnte also die Joule'sche Erscheinung gar nicht zu Stande kommen. Hr. G. A. Hirn hat sich darauf gestützt, um gegen die kinetische Gastheorie Einwände zu erheben.[1]) Da aber Hr. Hirn nur den Beweis lieferte, dass die Joule'sche Erscheinung unerklärbar ist, wenn man allen Gasmolecülen gleiche Geschwindigkeiten zuschreibt, so habe ich darauf hingewiesen[2]), dass durch das Maxwell'sche Gesetz diese Erscheinung ihre Erklärung

1) G. A. Hirn, La Cinétique moderne et le Dynamisme de l'avenir. Paris 1887.

2) Lad. Natanson, Compt. rend. **106.** p. 164. 1888.

findet. In der Antwort[1]), mit welcher Hr. Hirn meine Bemerkungen begleitete, hat er die Uebereinstimmung des Maxwell'schen Gesetzes mit der Joule'schen Erscheinung zugegeben; jedoch die gesammte Maxwell'sche Anschauung, wonach neben den kleinsten die grössten Moleculargeschwindigkeiten vorkommen können, hält Hr. Hirn für unannehmbar und unmöglich.

7. Die Expansion der Gase in ein Vacuum haben wir bisher in der Voraussetzung behandelt, dass während der Erscheinung das Volumen des Behälters ungeändert bleibt. Diesen Vorgang könnte man „Expansion bei constantem (Behälter) Volumen" nennen. Die Expansion bei constantem Drucke wurde annähernd von Graham[2]) realisirt und führt, wenn die Oeffnung klein ist, den Namen Effusion. Ohne eine vollständige kinetische Theorie der Effusion zu versuchen, möchte ich hier in kürze den Zusammenhang derselben mit den oben untersuchten Vorgängen besprechen.

In der allgemeinen Gleichung (1), § 4, ist jetzt V als veränderlich, dagegen N/V als constant zu betrachten. Die Zahl der von $t=0$ bis zur Zeit t in das Vacuum hindurchgegangenen Molecüle findet man $N^0 St\alpha / V_0 2\sqrt{\pi}$ gleich, worin V_0 das anfängliche Volumen bedeutet. Daraus folgt:

$$(1) \qquad \vartheta = \frac{V_0}{S}\frac{2\sqrt{\pi}}{\alpha} = c\frac{V_0}{S}\sqrt{\frac{\varrho}{T}},$$

wo ϑ die Effusionszeit, c eine Constante, T die absolute Temperatur und ϱ die Gasdichte bedeuten. Graham entdeckte bekanntlich schon, dass die Effusionszeit mit der Quadratwurzel aus der Gasdichte direct und mit der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sich ändert. Die in § 5 besprochene Zeitperiode t', die zu ϑ im Verhältnisse $1/2\sqrt{\pi}$ steht, ist denselben Gesetzen unterworfen. Die Gl. (1) aber gestattet, noch einen Schritt weiter zu gehen. Graham führt z. B. folgenden Versuch an: Aus einem Behälter von 227 Cubikzoll Inhalt ging Luft in eine beständig wirkende Luftpumpe über; das Gas wurde durch

1) G. A. Hirn, Compt. rend. **106.** p. 166. 1888.
2) Graham, Phil. Trans. **4.** p. 573. 1846.

Wasser ersetzt, welches unter Atmosphärendruck in das Gefäss stieg. Die Effusionszeit wurde zu 495 Sec. beobachtet. Nehmen wir an, dass hier unsere Voraussetzungen (constanter Druck im Behälter, unendliches Vacuum) realisirt sind, so können wir die Gl. (1) zur Berechnung von S benutzen. Graham sagt, dass die Oeffnung nur mit bewaffnetem Auge zu sehen war. Aus der Rechnung ergibt sich der Halbmesser der Oeffnung zu 0,0144 cm. In einem zweiten derartigen Falle war die Oeffnung dreieckig; jede Seite ergibt sich 0,0114 cm gross. Unsere Formel muss also wenigstens annähernd richtig sein. Auf p. 584 der Graham'schen Abhandlung finden sich Versuche verzeichnet, die eine strengere Prüfung zulassen. Da sie unter wesentlich gleichen Bedingungen angestellt waren, so wollen wir nur ein Beispiel anführen. V_0 ist = 65 Cubikzoll; die Oeffnung hatte $^1/_{260}$ Zoll im Durchmesser, die Temperatur war 63,5° F. Daraus wird nach der Gleichung $\vartheta = 1230$ Sec. gefunden, während der Versuch (der doch nur sehr annähernd den theoretischen Forderungen entsprach) $\vartheta = 869{,}5$ Sec. ergab.

8. Ich glaube, mit der Bemerkung schliessen zu dürfen, dass die angeführte Theorie auf das Stattfinden solcher Vorgänge bei den besprochenen Erscheinungen zu schliessen nöthigt, die bisher experimentell so gut wie gar nicht erforscht wurden, trotzdem sie für die Theorie der Gase von hervorragender Bedeutung zu werden versprechen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1889. ANNALEN № 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXVII.

I. *Ueber die elliptische Polarisation des an Kalkspath reflectirten Lichtes;*
von Karl E. Franz Schmidt.
(Habilitationsschrift.)

Die elliptische Polarisation des an durchsichtigen Medien reflectirten Lichtes ist vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die von Fresnel, Neumann, MacCullagh begründeten theoretischen Betrachtungen ergaben diese elliptische Polarisation nicht, indem sie auf der Annahme eines plötzlichen Ueberganges des Lichtes vom ersten in das zweite Medium basiren.

Man hat versucht, die Erscheinung der elliptischen Polarisation zurückzuführen auf die Wirkung einer künstlichen oder einer natürlichen Grenzschicht, oder endlich auf die Wirkung beider.

Unter einer künstlichen Oberflächenschicht versteht man eine durch Politur oder Berührung mit Flüssigkeiten (Wasserhaut)[1]) dem Spiegel mitgetheilte Schicht. Die natürliche Oberflächenschicht ist dadurch bedingt, dass der Gleichgewichtszustand der in ihr liegenden Molecüle anderen Bedingungen unterliegt, als es bei den im Inneren der Substanz befindlichen der Fall ist. Die Existenz einer solchen Schicht kann kaum bezweifelt werden, über ihre Wirkungsweise haben wir eine klare Vorstellung nicht. Hr. Zech[2]), der sie vielleicht zuerst zur Erklärung der elliptischen Polarisation benutzte, konnte aus ihr nicht das Jamin'sche Resultat ableiten, dass der Brechungsexponent 1,46 die Grenze zwischen Körpern mit positiver und negativer Reflexion bilde. Hr. Lorenz[3]) dagegen zeigte nicht nur, dass die Annahme

1) Vgl. darüber Warburg u. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 481. 1886.
2) Zech, Pogg. Ann. 109. p. 60. 1860.
3) L. Lorenz, Pogg. Ann. 111. p. 460. 1860. Vgl. auch Voigt,

einer solchen Schicht die elliptische Polarisation in der Nähe des Polarisationswinkels ergebe, sondern dass auch ein Brechungsindex existire, der einen solchen Grenzfall nothwendig macht.

Die durch Politur hervorgerufenen secundären elliptischen Polarisationserscheinungen haben für uns nur insofern Interesse, als wir ihr Vorhandensein constatiren und ihre Entfernung anstreben. Um die durch die natürliche Schicht hervorgerufene elliptische Polarisation zu erklären, müssen wir uns bestimmte Vorstellungen über die Schicht machen. Hierbei werden wir uns von den durch die Versuche erhaltenen Resultaten leiten lassen.

Ueber die elliptische Polarisation des Lichtes bei Reflexion an isotropen Substanzen liegen bis jetzt als ausgedehnteste Untersuchungen die seitens Jamin[1]) vor. Seine Resultate sind jedenfalls noch durch das Polirmittel beeinflusst. Hr. Wernicke[2]) hat durch seine Versuche gezeigt, dass das Polirmittel den Polarisationswinkel bis zu 2° verschieben kann und den Bereich der elliptischen Polarisation verkleinert.

Jamin entdeckte durch seine Versuche nicht nur die elliptische Polarisation des reflectirten Lichtes, sondern er fand auch das wichtige Gesetz: *Mit abnehmendem Brechungsindex nimmt die Intensität der senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componente bei Reflexion unter dem Polarisationswinkel ab, ebenso der Winkelbereich dee elliptischen Polarisation.*

Wenngleich bei seinen Versuchen das Polirmittel noch von Einfluss gewesen ist, werden wir doch in Anbetracht der Wernicke'schen Versuche jenes Gesetz als richtig anerkennen, umsomehr, als sich unter den von ihm untersuchten Körpern auch der Diamant befindet, der, in seinem

---

Wied. Ann. **23.** p. 121. 1884; **31.** p. 327. 1887. **32.** p. 526. 1887. In dieser letzten Note weist Hr. Voigt auf den Zusammenhang der Brechungsexponenten dieser Schicht mit den Erscheinungen hin: „eine Oberflächenschicht gibt positive Reflexion, wenn sie hinsichtlich ihrer optischen Dichte zwischen denjenigen der benachbarten Medien liegt, im anderen Falle negative.

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) **29.** p. 269. 1850.

2) Wernicke, Wied. Ann. **30.** p. 452. 1887.



eigenen Staube geschliffen, solchen Einflüssen kaum unterliegt; dieser zeigt bei dem hohen Werthe seines Brechungsindex einen beträchtlichen Winkelraum, in dem elliptische Polarisation beobachtet wird.

Die unten beschriebenen Versuche an Kalkspath liefern eine Erweiterung dieser Jamin'schen Versuche an durchsichtigen isotropen Substanzen auf anisotrope durchsichtige Medien. Die bisher bekannten Beobachtungen von Jamin und Hrn. Ritter[1]) sind für sehr specielle Orientirungen der optischen Axe gegen die Einfallsebene angestellt, in denen die anisotropen Substanzen einen wesentlichen Unterschied gegen die isotropen Medien nicht mehr zeigen. Für jene allgemeineren Lagen hat Hr. Volkmann[2]) durch theoretische Ueberlegungen auf interessante Gesichtspunkte hingewiesen.

Das Hauptinteresse der Versuche liegt aber darin, dass sie unsere Vorstellungen über die natürlichen Grenzschichten weiter zu fördern sehr geeignet erscheinen.

Gerade der Kalkspath bietet uns hierzu die beste Gelegenheit, weil wir durch Spaltung befriedigend reflectirende Flächen erhalten und so an dieser Substanz die durch Politur hervorgerufenen Einflüsse ganz eliminiren können, besonders aber deshalb, weil wir bei Spiegelung an derselben Fläche durch verschiedene Wahl der Hauptschnittazimuthe der gebrochenen Welle Indexwerthe ertheilen können, *die zwischen den beträchtlichen Grenzen 1,49 und 1,656 schwanken.*

Im Folgenden habe ich stets unter Benutzung uniradialer Azimuthe zunächst für verschiedene Azimuthe des Hauptschnittes die Haupteinfallswinkel bestimmt; dann für eine Reihe von Azimuthen und an verschieden gegen die optische Axe geneigten Flächen mit dem Compensator von Babinet den Gang der elliptischen Polarisation beobachtet und gemessen.

Unter uniradialen Azimuthen versteht man bekanntlich Azimuthe des einfallenden Lichtes, für welche im Krystall nur die ordinäre oder nur die extraordinäre Welle zu Stande kommt.

---

1) Ritter, Wied. Ann. 36. p. 236. 1889 (Platten parallel der optischen Axe, letztere parallel und senkrecht zur Einfallsebene; Jamin, Platten senkrecht zur optischen Axe.

2) Volkmann, Wied. Ann. 34. p. 719. 1888.

Die Bezeichnung Haupteinfallswinkel findet sich bei Jamin[1]) und in den von Hrn. Dorn herausgegebenen „Vorlesungen über theoretische Optik“ von F. Neumann.[2])

Für den von Brewster[3]) an Metallen entdeckten „Winkel des Polarisationsmaximums“ zeigt das Licht nach der Einfallsebene ein Maximum von Polarisation, und die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente ist gegen die parallele um $^1/_4\lambda$ verschoben. Gleiche Eigenschaften zeigt für isotrope Substanzen der Polarisationswinkel, und Jamin schlug daher für diesen den Namen „Winkel des Polarisationsmaximums“ oder „Haupteinfallswinkel“ vor.

Für krystallinische Medien hat Hr. F. Neumann[4]) den Polarisationswinkel folgendermassen definirt: Natürliches Licht unter dem Polarisationswinkel reflectirt, zeigt vollständige Polarisation. Im Anschluss an die bei isotropen Medien gemachte Erfahrung, dass das unter dem Polarisationswinkel reflectirte Licht nur ein Maximum von Polarisation aufweist, hat Hr. Volkmann[5]) die Definition für krystallinische Medien dahin modificirt: das an krystallinischen Medien unter dem Polarisationswinkel reflectirte Licht zeigt ein Maximum von Polarisation.

Dieser Winkel ist durch eine aus Neumann's (MacCullagh's) Theorie folgende Formel bestimmt und die Uebereinstimmung mit der Erfahrung durch Seebeck[6]) nachgewiesen.

Hr. Volkmann[7]) hat darauf hingewiesen, dass von diesem Winkel zwei andere zu unterscheiden sind, bei welchen die Phasendifferenz der beiden Componenten bei Anwendung uniradialer Azimuthe $^1/_4\lambda$ beträgt. Diese Winkel bieten nach der Theorie und den Beobachtungen eine vollständige Analogie mit dem für isotrope Medien definirten

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) **29.** p. 269. 1850, auch Pogg. Ann. Ergbd. **3.** p. 269. 1853.

2) Neumann-Dorn, Vorles. üb. theoret. Optik. p. 302.

3) Brewster, Pogg. Ann. **21.** p. 273. 1831; Phil. Mag. **2.** p. 287. 1830.

4) Neumann, Abhandl. der Berl. Acad. 1835. p. 33.

5) Volkmann, Wied. Ann. **34.** p. 725. 1888 (im allgemeinen ist das Licht elliptisch polarisirt, wenn es unter diesem Winkel reflectirt wird).

6) Seebeck, Pogg. Ann. **21.** p. 290. 1831.

7) Volkmann, l. c. p. 725.



Haupteinfallswinkel dar, und wir werden dieselben daher passend ebenfalls als „Haupteinfallswinkel“ bezeichnen, damit wird eine früher von mir gegebene Definition[1]) dieses Winkels als Polarisationswinkel hinfällig.

Die unten mitgetheilten Beobachtungen wurden theilweise an frisch hergestellten natürlichen Spaltflächen gemacht, theilweise an künstlich angeschliffenen Flächen.

Erstere sind von jeder Verunreinigung frei und geben daher die Erscheinung ohne jeden Fehler. Allerdings sind bei diesen die Interferenzstreifen im Compensator nicht scharf und daher die Beobachtungen oft recht erschwert. Meist gelang es erst nach langem Probiren Flächen zu erhalten, die von faserigen Bezügen frei sind; es konnte meist nur ein kleiner Theil der Fläche benutzt werden, während der andere abgeblendet werden musste.

Die polirten Flächen wurden nach Wernicke[2]) mit Gelatine behandelt und die Abzüge so oft wiederholt, bis für die ordentliche Welle die tg des Haupteinfallswinkels $= n_0$ (1,656) war. Es war meist ein wiederholtes Abziehen nöthig, da die Gelatine[3]) sehr mit Zuckerlösung verdünnt werden musste, um die Spiegelfläche nicht beim Abziehen der Schicht durch Herausreissen grösserer Stücke zu vernichten.

I. Bestimmung der Haupteinfallswinkel.

Die Messung der elliptischen Polarisation mit Hülfe des Babinet'schen Compensators ist, wie ich weiter unten ausführen will, nur für wenige Azimuthe des Hauptschnittes möglich. Um aber wenigstens die Lage der Winkelbereiche der elliptischen Polarisation für die verschiedensten Azimuthe kennen zu lernen, habe ich nach einer anderen Methode die Haupteinfallswinkel bestimmt, um die sich jene Gebiete herumlagern; dieselbe ist auf jedes Azimuth des Hauptschnittes anwendbar.

Zugleich geben diese Messungen die Mittel, die Theorie

1) K. Schmidt, Wied. Ann. **29.** p. 457. 1886.

2) Wernike, Wied. Ann. **30.** p. 462. 1887.

3) Die benutzte Lösung war stark eingekochte Gelatine, von der ca. 4 Gewichtstheile mit 5 Theilen einer Zuckerlösung zusammengegossen waren. Letztere enthielt 1 g Rohrzucker auf ca. 20 g Wasser.

mit der Erfahrung zu vergleichen, was nach dieser Richtung bisher nicht geschehen ist.

Die Versuchsanordnung war folgende. Auf den Spalt des Collimatorrohres fiel Kreidelicht von sehr hoher Intensität; die Kreide wurde in einer Gebläselampe zur Weissgluth erhitzt. Vor dem Objectiv des Collimators befand sich ein Nicol mit geraden Endflächen. Das reflectirte Licht durchsetzte ein zweites Nicol, dessen Polarisationsebene senkrecht zur Einfallsebene stand, und gelangte so in das auf den Spalt accommodirte Beobachtungsrohr.

Der Winkel, für den das reflectirte Licht ein Minimum ist, wurde in der Weise festgestellt, dass ich zu beiden Seiten desselben diejenigen Winkel bestimmte, für welche das Licht wieder heller wurde; der Halbirungswinkel des Raumes wurde als gesuchter Winkel angenommen. Dieses Verfahren liess hinreichende Genauigkeit der Einstellung zu. Allerdings konnte bei manchen Azimuthen des Hauptschnittes der Haupteinfallswinkels nicht so genau bestimmt werden wie bei anderen Lagen, oder wie es bei den durch Interpolation der Messungen am Compensator von Babinet bestimmten Werthen der Fall war. Es ist dies in der geringen Intensität der auffallenden, senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componente begründet. Die Einstellungen waren nur auf diese Weise möglich, da das Licht auf einem grösseren Winkelraum für das Auge gleichmässig dunkel blieb.

Das einfallende Licht war stets im uniradialen Azimuth polarisirt. Die Einstellung geschah bei den Spaltflächen, die parallele Grenzen haben, in der Weise, dass ich durch ein zweites Nicol hinter der Fläche das durch den Krystall gegangene Licht betrachtete. Die Nicols wurden dann so lange gedreht, bis Dunkelheit eintrat. Ob das Azimuth zur ordentlichen oder ausserordentlichen Welle gehörte, konnte aus der Lage des Hauptschnittes durch einfache Ueberlegung gefunden werden.

Die Einstellung der uniradialen Azimuthe lässt sich bei intensiver Beleuchtung mit sehr grosser Schärfe ausführen; die abgelesenen Winkelwerthe stimmten stets bis auf wenige M[illegible]n.

Die folgende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate der Messung. Es bedeuten:

ω = Azimuth des Hauptschnittes gegen die Einfallsebene gerechnet in der Neumann'schen Weise.

Φ_0 = Haupteinfallswinkel der ordinären Welle,

Φ_e = „ „ extraordinären Welle,

ϑ_0, ϑ_e die beobachteten uniradialen Azimuthe im einfallenden Lichte für die in Klammern angegebenen Einfallswinkeln (φ),

ψ = Neigung der optischen Axe gegen die Spiegelfläche,

n_e der Brechungsexponent der zugehörigen extraordinären Welle.

Tabelle I. Spaltfläche.

ω	Φ_0 beob.	Φ_0 ber.	ϑ_0 (φ)	Φ_e beob.	Φ_e ber.	ϑ_e (φ)	n_e
0° 12′	—		—	57°23,5′	57°19′	—	1,49 ...
74 0,3′	58°49′		−72°44,7′ (58°)	66 50,5	—	+16°17,3′ (65°)	1,562...
88 11	59 —		—	64 44	65 1,8	—	—
89 46,3	58 38,5′	58°54,7′	−58°11,7 (—)	63 32,2	62 54	+25 36,3 (—)	1,535...
99 6	58 58		—	—	—	—	—
106 23,3	58 52,5		−46°24,7 (64)	62 36,5	—	+36 8,3 (64)	1,514...
180 83	—		—	57 26	57 15	—	1,52 ...

$$\psi = 45^0\,23'.$$

Die in der dritten und sechsten Columne berechneten Werthe sind mit Hülfe der von Neumann[1]) aufgestellten Formeln[2]) ermittelt.

Setzt man in diesen entweder die Amplitude der ordentlichen Welle ($= D'$) oder die der ausserordentlichen ($= D''$) Null, so findet man die Amplitude des reflectirten Lichtes für die uniradialen Azimuthe.

Für die ordentliche Welle ergibt sich die auch für isotrope Medien gültige Relation:

$$\operatorname{tg} \Phi_0 = n_0$$

für den Haupteinfallswinkel, also Φ_0 nur von n_0, nicht von ω und ψ abhängig. Für die extraordinäre Welle folgt die Relation:

$$(A) \qquad 0 = \operatorname{tg} \varphi'' - \frac{2 \operatorname{tg} \psi \sin^2 \Phi_e + n_0^2 \sin 2 \Phi_e \cos \omega}{n_0^2 \operatorname{tg} \psi \sin 2 \Phi_e + 2 (n_0^2 - \sin^2 \Phi_e) \cos \omega}.$$

1) Neumann, Abh. der Berl. Acad. 1835. p. 1—158, auch Pogg. Ann. 42. p. 1. 1837.

2) Neumann, l. c. p. 28.

Hierin bedeutet:

φ'' den Brechungswinkel der extraordinären Welle,

Φ, ω und ψ haben die gleiche Bedeutung wie oben.

Die Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung ist vollständig, die Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

II. Messung der Phasendifferenz.

Die Messung der Phasendifferenzen der senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componente gegen die Parallele geschah mit Hülfe des Streifencompensators von Babinet.

Derselbe gehört zu einem von Fuess gebauten Spectrometer, welches unserem Institut von Hrn. Prof. Branco in entgegenkommenster Weise überlassen war.

Der Compensator wurde sammt einem Nicol an Stelle des Beobachtungsrohres eingesetzt; die Anwendung von Linsen wurde in diesem Theile des Apparates vermieden. Die Einfallswinkel wurden in folgender Weise bestimmt. Zunächst wurde mit Hülfe des auf den Spalt accommodirten Beobachtungsrohres die Spiegelfläche justirt und auf einen bestimmten Einfallswinkel eingestellt. Dann wurde das Fadenkreuz eines mit dem Fussgestell des Spectrometers festverbundenen Mikroskopes auf einen Strich des mit dem Prismentisch zugleich drehbaren Kreises eingestellt. In dieser Stellung blieb das Fadenkreuz stehen und wurden mit Hülfe dieser festen Marke die Drehungen des Prismentisches verfolgt. Die angegebenen ∢ sind auf 30″ genau.

Der Compensator wurde für den Einfallswinkel, bei dem die erste Beobachtung gemacht wurde, so eingestellt, dass das reflectirte Licht das Gesichtsfeld möglichst gleichmässig erleuchtete. Dann wurde mit Hülfe des Theilkreises und der mit dem Fernrohrarme (an dem der Compensator befestigt war) fest verbundenen Lupe dafür gesorgt, dass der Compensator stets genau um den doppelten Winkel weiter geführt wurde, um den die Spiegelfläche gedreht war. Auf diese Weise fiel das Licht stets unter demselben Winkel auf die Quarzplatten. Dies ist für eine genaue Einstellung durchaus nothwendig. Fällt nämlich das Licht unter verschiedenen Winkeln auf die Platten, so ändert sich damit die Lage

des Streifens.[1]) So ergab eine Drehung des Compensators um 55′ um die Axe des Spectralapparates eine Aenderung der Streifenlage um 61 Trommeltheile = 0,027 λ.

Es musste infolge dessen auch bei jeder Beobachtungsreihe der Nullpunkt im Compensator neu bestimmt werden. Ich liess hierzu Licht auf den Compensator fallen, das unter Winkeln reflectirt wurde, bei denen eine Phasendifferenz nicht mehr stattfindet. Das einfallende Licht war zu allen diesen Versuchen Sonnenlicht, das durch ein rothes Glas homogen gefärbt wurde.

Die Beobachtungen der Phasendifferenz mit dem Compensator ist an ziemlich enge Grenzen gebunden. Man muss durch passende Wahl des Azimuths im einfallenden Lichte dafür sorgen, dass die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente sehr beträchtlich ist[2]), damit ihre Intensität in dem unter dem Haupteinfallswinkel reflectirten Lichte vergleichbar bleibt mit der parallel zur Einfallsebene polarisirten Componente; nur so kommen Interferenzstreifen zu Stande. Damit ist die Wahl der Azimuthe des Hauptschnittes sehr beschränkt. Ich konnte daher nur für wenige Lagen des Hauptschnittes den Gang der elliptischen Polarisation messend verfolgen.

Zunächst untersuchte ich, ob ganz frisch gespaltene Spiegelflächen von Kalkspath eine Aenderung der elliptischen Polarisation des reflectirten Lichtes zeigen, wenn sie längere Zeit dem Einfluss der Luft ausgesetzt sind.

Die Einstellungen waren sehr schwierig, da wegen der mangelhaft reflectirenden Flächen meist verwaschene Streifen beobachtet wurden. Der Krystall wurde auf einen Krystallträger gegen ein winkelig gebogenes starkes Blech ge-

---

1) Es scheint mir hierdurch eine Beobachtung des Hrn. Drude (Wied. Ann. **34.** p. 494. 1888) erklärt zu sein; derselbe fand bei Bestimmung der Constanten am Compensator, dass der Nullpunkt in seinem Instrumente sich mit der Stellung von Analysator und Polarisator änderte. Die Nicols lenken gewöhnlich das Licht um mehrere Minuten ab. 10′ Minuten Aenderung gibt bei dem von mir benutzten Instrumente schon 0,005 λ. Die von Hrn. Drude beobachteten Aenderungen von ca. 0,002 λ lassen sich somit leicht durch geringe prismatische Gestalt der Nicols erklären.

2) Durch dieses Verfahren gelang es bekanntlich Jamin zum ersten mal, die elliptische Polarisation an durchsichtigen Medien nachzuweisen.

drückt. Nachdem das uniradiale Azimuth eingestellt und ein Einfallswinkel gewählt war, für den die Phasenänderung einen beträchtlichen Werth hat, wurde an dem Krystall eine frische Fläche abgespalten und ca. $^1/_2$—1 Min. nach der Spaltung die erste Einstellung gemacht; dieser folgten binnen 2—3 Min. drei andere, und aus diesen vier Beobachtungen wurde das Mittel genommen. Dieses wurde mit dem nach einer halben Stunde aus vier Beobachtungen erhaltenen Mittel verglichen. *Beide Werthe weichen nur innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler voneinander ab.* Mittel I—II $= 0{,}0025\,\lambda$.

Ich theile einige Werthe mit:

Natürliche Spaltfläche, extraordinäre Welle. Azimuth des Hauptschnittes 15°. Einfallswinkel φ (nahe dem Haupteinfallswinkel) $= 57{,}2°$.

Einstellungen am Compensator Mittel I: 54,54
" " " " II: 54,56

Natürliche Spaltfläche. Ordentliche Welle.

1) $\varphi = 59° 6'$ (Haupteinfallswinkel $= 58{,}9°$)

Mittel[1] I: 51,765
" II: 51,822
Δ[2] $= 0{,}26\,\lambda$.

2) $\varphi = 58° 30'$:

Mittel I: 44,985
" II: 44,936
$\Delta = 0{,}16\,\lambda$.

Diese Versuche zeigen also, *dass eine Aenderung der Phase mit der Zeit nicht beobachtet wird und dass auch bei frischen Spaltflächen sich das Gebiet der elliptischen Polarisation über mehrere Grade erstreckt.*

Ich habe dann an verschiedenen Spiegeln isländischen Spathes die elliptische Polarisation gemessen und theile in den Tabellen die erhaltenen Resultate mit. Auch an zwei anderen Präparaten nicht isländischen Spathes, bei denen

1) Zur Beurtheilung der Genauigkeit der Messungen theile ich für $\varphi = 59° 6'$ sämmtliche Einstellungen mit:

Mittel I:	51,850	51,825	Mittel II:	51,852	51,872
	51,568	51,816		51,909	51,656

Der Verzögerung λ entsprechen 22,196 Touren am Compensator.

2) Δ ist der durch Interpolation aus Tab. III p. 363 gefundene Werth der Phasendifferenz für den betreffenden Winkel.

die natürlichen Flächen nicht den Spaltflächen parallel waren, beobachtete ich den Gang der Phasendifferenz.

a) Versuche an isländischem Spath. In den ersten vier Tabellen sind die Messungen der Phasendifferenzen an derselben Spaltfläche enthalten; in der letzten sind die gleichen Messungen an einer parallel der optischen Axe geschliffenen Fläche mitgetheilt.

Tabelle II.[1]) (Ordentliche Welle.)

Spaltfläche $\psi = 45^\circ 23'$. $\omega = 78^\circ 52'$.

φ	Δ	δ in λ	
51° 23′	43,471	—	Nullpunkt im Compensator.
53 23	43,527	+0,003	
56 23	43,788	0,01	
57 23	44,106	0,03	
58 23	45,246	0,08	
59 23	51,333	0,36	
60 23	53,562	0,45	
62 23	53,920	0,47	
64 23	53,979	0,50	

$\Psi = 58^\circ 59'$.

Nach Formel $\operatorname{tg} \Phi_0 = n_0$ berechneter Haupteinfallswinkel $58^\circ 54{,}7'$.

Tabelle III. (Extraordinäre Welle.)

Spaltfläche $\psi = 45^\circ 23'$. $\omega = -44^\circ 39$.

$n_e = 1{,}49$ (spitze Ecke am Collimator.)

(2219,2 Trommeltheile entsprechen $\Delta = \lambda$.)

φ	Δ	δ in λ	
54° 32′	42,859	—	Nullpunkt im Compensator.
56 32	43,219	+0,02	
58 32	44,221	0,06	
59 32	49,790	0,31	
60 32	52,771	0,45	
62 32	53,402	0,48	

$\Psi = 59^\circ 15{,}6'$.

Nach Formel (A) p. 359 berechneter Haupteinfallswinkel $\Phi_e = 59^\circ 18'$.

1) In den folgenden Tabellen bedeuten:
ψ Neigungswinkel der optischen Axe gegen die Spiegelfläche,
ω Azimuth des Hauptschnittes gegen die Einfallsebene,
φ Einfallswinkel,
Δ Ablesung am Babinet'schen Compensator. Mittel aus je vier Einstellungen,

Tabelle IV.
(Extraordinäre Welle.)
Spaltfläche $\psi = 45^0 24'$.
$\omega = +4^0 72'$.
$n_e = 1,6$. (Stumpfe Ecke am Collim.)

φ	Δ	δ in λ	
48° 50′	42,635	—	Nullpunkt im Comp.
50 50			
52 50	42,774	+0,01	
54 50	43,092	0,02	
56 20	44,073	0,07	
— 50	44,988	0,11	
57 20	48,360	0,26	
— 50	51,042	0,38	
58 50	52,741	0,46	
60 50	53,198	0,48	

$\Psi = 57^0 18,4'$.
Berechnet $\Phi_e = 57^0 15'$.

Tabelle V.
(Extraordinäre Welle.)
Spaltfläche $\psi = 45^0 23'$.
$\omega = 185^0 51'$.
$n_e = 1,49$. (Spitze Ecke am Collim.)

φ	Δ	δ in λ	
51° 55′	42,889	—	Nullpunkt im Comp.
53 55	42,934	—	
54 55	43,018	+0,01	
55 55	43,542	0,03	
56 55	44,527	0,07	
57 55	51,278	0,38	
58 55	53,041	0,46	
60 55	53,289	0,47	

$\Psi = 57^0 29,4'$.
Berechnet $\Phi_e = 57^0 21'$.

Tabelle VI. (Extraordinäre Welle.)
Künstlich angeschliffene Fläche. $\Psi = 0^0$.
ω [1]) $= 2,3^0$.
$n_e = 1,56$. (2231,2 Trommeltheile entsprechen $\Delta = \lambda$.)

φ	Δ	δ in λ	
50° 2′	43,47	−0,017	
51 2	43,40	0,020	
52 2	43,20	0,029	
53 2	42,79	0,048	
54 2	38,03	0,261	
55 2	33,81	0,473	
56 2	32,97	0,488	
57 2	32,82	0,495	Nullpunkt im im Comp.
58 2	32,70	—	

$\Psi = 53^0 59'$.
Berechnet $\Phi_e = 54^0 3,5'$.

Auch die an der 10° gegen die Axe geschliffenen Fläche angestellten Messungen ergaben eine **Beschleunigung** der

δ Phasendifferenz der senkrecht zur Einfallsfläche polarisirten Componente gegen die Parallele,

Ψ Winkel, bei dem die Phasendifferenz $= \lambda/4$ ist; gefunden durch Interpolation aus den Tabellen.

1) Dieser Werth wurde aus dem für $\varphi = 52,3^0$ beobachteten Azimuthe des einfallenden Lichtes berechnet.

senkrechten Componente, wie dies bei der die Axe enthaltenden Fläche der Fall ist. Messungen habe ich nur für letztere mitgetheilt, da ich bisher nur an dieser mit dem Gelatineverfahren eine genügende Entfernung des Polirmittels erreichte. Der beobachtete Haupteinfallswinkel ist identisch mit dem von der Theorie verlangten Werth; nach den Wernicke'schen Versuchen[1]) an Glas können wir also annehmen, dass diese Messungen von dem Einflusse des Polirmittels frei sind. Beobachtungen an zwei in verschiedenen Werkstätten geschliffenen Präparaten, deren Flächen ungefähr parallel den Spaltflächen lagen und polirt waren, gaben für die extraordinäre Welle stets Verzögerung der senkrechten Componente (wie bei Glas).

b) Versuche an Kalkspath von Andreasberg und Alston Moor in Cumberland.[2]) — Das Präparat von Andreasberg war ein zweites spitzeres Rhomboëder k $(40\bar{4}1)$ und bildete die Fläche, an der das Licht reflectirte, nach Hrn. Born's[3]) Messungen mit der optischen Axe einen Winkel von 14° 32′. Die zweite Fläche, an der ich beobachtete, war die eines ersten stumpferen Rhomboëders k $(1\bar{1}02)$; sie bildete mit der optischen Axe einen Winkel von 64° 16′. Beides waren natürliche Flächen, die polirt waren.

Ich orientirte mich nur über die Frage, ob eine Phasenverzögerung oder Beschleunigung an den Flächen beobachtet wurde.

An beiden trat für die ordentliche Welle stets eine Phasenverzögerung ein (wie an Glas).

Bei der Fläche am spitzeren Rhomboëder ergibt die Beobachtung für die extraordinäre Welle eine Beschleunigung, dagegen eine Verzögerung bei der Fläche am stumpferen Rhomboëder.

---

1) Wernicke, Wied. Ann. **30.** p. 452. 1887.

2) Die beiden Präparate gehören dem hiesigen mineralogischen Museum.

3) Born, Jahrb. f. Mineralogie. Beilagebd. V. p. 19—21 u. p. 27—29. 1886. (Dissertation 1886.)

III. Resultate der Beobachtungen und Folgerungen.

Lässt man linear polarisirtes Licht von beliebigem (nicht uniradialem) Azimuth auf eine Krystallfläche fallen und untersucht das reflectirte Licht mit dem Compensator, so beobachtet man elliptische Polarisation in der Nähe des Haupteinfallswinkels, *im allgemeinen durchläuft aber die Phasendifferenz nicht mehr die Werthe von 0 bis $\lambda/2$* beim Uebergang von senkrechter zu streifender Incidenz des Lichtes.

Wendet man uniradiale Azimuthe an, so erhält man zwei Winkel, einen zur ordinären, einen zur extraordinären Welle gehörend, bei denen die Phasendifferenz $= \lambda/4$ ist.

Das senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Licht verschwindet bei diesen Winkeln nicht vollständig, sondern wird nur stark geschwächt.

Diese Beobachtungen sind in vollständiger Uebereinstimmung mit den von Hrn. Volkmann[1]) aus theoretischen Betrachtungen gefolgerten Schlüssen.

Ueber den Gang der elliptischen Polarisation ergeben die Beobachtungen:

Für die ordinäre Welle verhält sich die elliptische Polarisation ganz wie bei isotropen Medien. Die ganze Erscheinung hängt wie bei diesen nur vom Brechungsindex ab, dagegen ist es gleichgültig, welche Lage der Hauptschnitt gegen die Einfallsebene hat, und welche Neigung die spiegelnde Fläche zur optischen Axe hat.

Für die extraordinäre Welle hängt die Erscheinung auch *wesentlich von diesen letzten Grössen ab.* Während bei isotropen Medien nach Jamin's Beobachtungen der Index 1,46 die Grenze zwischen den Medien bildet, bei denen die senkrechte Componente beschleunigt, resp. verzögert wird, zeigt sich bei der extraordinären Welle *eine solche Abhängigkeit vom Index nicht.*

Beschleunigung haben wir nach Tab. VI p. 364 für $n_e = 1{,}56$, Verzögerung nach Tab. IV und V p. 364 für den kleineren Index 1,49 und den grösseren 1,6. Die Erscheinung hängt in dieser Beziehung *wesentlich von der Neigung der optischen Axe gegen die Spiegelfläche ab.* Die Ver-

1) Volkmann, Wied. Ann. 34. p. 724. 1888.



suche machen es sehr wahrscheinlich, dass für eine bestimmte Neigung die Phasenänderung plötzlich (wie bei Alaun[1]) vor sich geht, um dann für kleinere Neigungen statt der früheren Verzögerung Beschleunigung zu zeigen.[2])

Die Grösse des elliptischen Polarisationsbereiches zeigt sich auch hier von dem Brechungsindex abhängig, allerdings *nicht in der merklichen Weise* wie bei isotropen Medien. Für diese fand Jamin, dass für den Index 1,46 der ganze Bereich so wenig von dem Haupteinfallswinkel (= Polarisationswinkel) nach beiden Seiten abweicht, dass für die Beobachtung die Phase sich sprungweise von 0 in $\lambda/2$ ändert. Nennen wir $\Phi - \eta$ den Winkel, bei dem die Ellipticität des reflectirten Lichtes beginnt merklich zu werden, so findet man für die Spaltfläche (deren Neigung gegen die Axe 45° 23′ beträgt):

Ordentliche Welle . .	η = ca. 5° 30′	$n_0 = 1{,}656\ldots$
Ausserordentliche Welle	= 4 36	$n_e = 1{,}6\ldots..$
„ „	= 4 —	$n_e = 1{,}49\ldots.$

Während ferner für die isoptropen Medien das Gebiet der elliptischen Polarisation sich nur für sehr hohe Brechungsindices von 2,434 (Diamant $\Phi = 67{,}6°$) oder 2,371 (durchsichtige Blende $\Phi = 67{,}1°$) um so grosse Einfallswinkel 67° herumlagert, finden wir bei der extraordinären Welle fast gleiche Werthe für den Brechungsindex 1,5.. Tab. I (63,5, 66,8° etc.)

Im Anschluss an diese Untersuchungen möchte ich noch einige Bemerkungen zu Hrn. Drude's[3]) Arbeit über Oberflächenschichten, *soweit sie durchsichtige Medien betrifft*, hinzufügen.

In derselben theilt der Verfasser nur wenige Beobach-

1) Jamin, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 267. 1858.

2) Aehnliche Uebergänge der positiven in negative Reflexion hat Hr. Schenk (Wied. Ann. 15. p. 177. 1882) an absorbirenden Krystallen (Magnesiumplatincyanür) constatirt, wenn er unter verschiedenen Azimuthen der Hauptschnitte beobachtete. Die Verhältnisse werden aber in diesem Falle durch die Absorption ungleich verwickelter.

3) Drude, Gött. Nachr. 1888. Nr. 11. p. 275; Wied. Ann. 36. p. 532. 1889.

tungen an Spaltflächen an Steinsalz und Kalkspath mit. Er fand an Steinsalz, dass die Phasendifferenz des an frisch gespaltenen Flächen reflectirten Lichtes mit der Zeit schnell wachse[1]), und dass sie selbst für alte Spaltflächen stets sehr klein ist, p. 540; für Kalkspath beobachtete Hr. Drude eine Maximalverzögerung von 0,0168 λ.

Aus diesen Beobachtungen schliesst Hr. Drude, indem er eine Ausdehnung dieser Erfahrungen auf andere Medien für sehr wahrscheinlich erachtet:

I. durchsichtige Medien zeigen an natürlichen Spaltungsstücken annähernd keine elliptische Polarisation und verhalten sich den Theorien gemäss[2]).

II. durch Poliren oder Berühren mit Flüssigkeiten entstehen Oberflächenschichten, welche bei durchsichtigen Medien die elliptische Polarisation ... hervorrufen.

Diese Schlüsse kann ich auf Grund meiner an Kalkspath gemachten Beobachtungen nicht für richtig halten.

Die Wahl des Steinsalzes für das Studium der Oberflächenschichten ist keine glückliche. Die hygroskopische Natur des Salzes, die für frische Spaltflächen besonders kräftig hervortritt — wofür Hr. Drude eine sehr plausible Erklärung gibt[3]) — lässt a priori eine sehr schnelle Zerstörung der optischen Homogeneïtät der Spiegelfläche nach frischer Spaltung mehr als wahrscheinlich erscheinen; dass damit bei der grossen Empfindlichkeit der optischen Methode eine Aenderung der Phasendifferenz für die Beobachtung verknüpft ist, ist leicht erklärlich. Kalkspath, der solchen Einflüssen kaum unterliegt, zeigte bei meinen Beobachtungen eine solche Aenderung nicht (Drude theilt hierüber nichts mit).

Ferner ist der Brechungsexponent des Salzes klein (1,5437) und daher nach den Jamin'schen Versuchen[4]) der *Bereich der elliptischen Polarisation,* sowie die Intensität der senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componente sehr gering; daher sind Messungen an den immerhin mangelhaft reflectirenden

1) Drude, Wied. Ann. **36**. p. 537. 1889.

2) Drude, l. c. p. 542, 559.

3) Drude, l. c. p. 558.

4) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) **29**. p. 262. 1850; Pogg. Ann. Ergbd. **3**. p. 252. 1853; vgl. auch oben p. 354.

Spaltflächen nur für solche Winkel möglich, die weiter vom Polarisationswinkel abliegen, bei denen also die Phasendifferenz nur kleine Beträge zeigt.

Diese von Jamin an isotropen Medien entdeckte Abhängigkeit hat Hr. Drude bei seinen Schlüssen nicht berücksichtigt; die Abnahme des Bereiches mit dem Brechungsindex des Mediums liefert die Erklärung, dass auch „alte Spaltflächen" für die beobachteten Winkel kleine Verzögerungen zeigen. Nehmen wir mit Hrn. Drude an, dass eine Wasserschicht diese Spiegel überzogen habe, so kann bei der geringen Grösse des Brechungsexponenten des Wassers und seiner geringen Verschiedenheit von dem des Salzes nur eine geringe Verzögerung nach Jamin's Gesetz erwartet werden.

Hr. Drude theilt auch eine Beobachtung an Kalkspath mit, aber aus seinen Angaben lässt sich nichts entnehmen über die Orientirung der Spaltfläche gegen die Einfallsebene. Dass uniradiale Azimuthe bei den Beobachtungen nicht benutzt sind, geht aus der p. 542 gemachten Bemerkung hervor, dass die gemessene Maximalverzögerung 0,017 λ betragen hat; durch eine Superposition der Wirkungen der extraordinären und ordinären Welle auf das reflectirte Licht ist die Erscheinung der elliptischen Polarisation verdeckt worden.

Bei Anwendung uniradialer Azimuthe zeigen die Beobachtungen einen allmählichen Durchgang der Phase von 0 bis $\lambda/2$, und dehnt sich die Erscheinung auf einen Winkelraum von 8—10° aus.

Diesen Beobachtungen gegenüber ist der Satz I nicht haltbar.

Hr. Drude sieht in der durch Politur erzeugten Schicht die alleinige Ursache der elliptischen Polarisation; reine Spiegel an durchsichtigen Substanzen würden nach seiner Ansicht elliptische Polarisation nicht zeigen.

Die ganze Erscheinung würde dann als rein secundäre für die Betrachtung jedes Interesse verlieren. Die Versuche an Spaltflächen des Kalkspaths im Anschluss an die bei reinen Spiegeln isotroper Substanzen gemachten zeigen aber, dass die elliptische Polarisation auch bei durchsichtigen Medien eine mit dem Acte der Reflexion innig verknüpfte Erscheinung ist.

Die bemerkenswerthen Abhängigkeitsverhältnisse der Lage des elliptischen Polarisationsgebietes von der Orientirung der Spiegelfläche weisen auf einen inneren innigen Zusammenhang der Erscheinung mit den sonstigen optischen Constanten des Mediums hin.

Bei derselben reinen Spaltfläche lagerte das Gebiet der elliptischen Polarisation um die verschiedensten Winkel. Ich stelle dieselben hier, soweit ich sie beobachtet, zusammen.

Azimuth des Hauptschnitts ω	Winkel, in dem sich die ellipt. Polar. lagert	Brechungsexponent der ausserord. Welle
-44^0 39′	59^0 15,6′	1,61
+ 0 12	57 23,5	1,65
4 42	57 18,4	—
74 0	66 50,5	1,562
89 46,3	64 32,2	1,535
106 23,3	62 36,5	1,514
180 33	57 26	1,49

Auch der Uebergang von Beschleunigung in Verzögerung bei Abnahme der Neigung der Spiegelfläche gegen die optische Axe deutet auf einen solchen Zusammenhang hin. Ich habe allerdings die Beschleunigung der Phase nur an polirten Flächen beobachtet, dass aber wenigstens für die parallel der optischen Axe geschlossene Fläche der Einfluss des Politurmittels durch Gelatine beseitigt ist, habe ich schon p. 365 erwähnt. Damit scheint mir auch der Satz II nicht haltbar, die elliptische Polarisation allgemein auf den Einfluss einer künstlichen Schicht zurückführen zu wollen.

Die Annahme einer natürlichen Schicht scheint die Möglichkeit darzubieten, die elliptische Polarisation theoretisch abzuleiten. Hr. Lorenz[1]) hat, wie schon oben erwähnt, unter dieser Annahme wenigstens qualitativ für isotrope Medien die Erscheinung theoretisch begründet.

Ich bin damit beschäftigt, diese Theorie auf krystallinische Medien auszudehnen, und hoffe, dass diese Erweiterung eine Ableitung des merkwürdigen Zusammenhanges der Erscheinung mit den optischen Constanten ergibt.

1) L. Lorenz, Pogg. Ann. 111. p. 460. 1860.

Die beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass wir in der elliptischen Polarisation des reflectirten Lichtes eine Erscheinung haben, die im Stande ist, uns Aufschluss über die Einwirkung der Grenzschichten auf die Lichtbewegung zu verschaffen. Die mitgetheilten Beobachtungen genügen allerdings noch nicht, die Vorstellungen hinreichend zu klären.

Wir haben aber in den natürlichen Spaltflächen die Mittel, die Erscheinung *in ihrer vollkommenen Reinheit darzustellen*, und zugleich in diesen Beobachtungen eine *Controle, inwieweit wir im Stande sind, an polirten Flächen die secundären Einflüsse der Polirschicht zu entfernen.*

Haben wir hierfür ein festes Kriterium gewonnen, so werden die Jamin'schen Versuche unter günstigeren Beobachtungsbedingungen zu wiederholen sein und wichtige Ausdehnung durch Versuche gewinnen, die festzustellen im Stande sind, *inwieweit die Erscheinung von der Wellenlänge des angewandten Lichtes abhängt.* [1])

Die Ausdehnung analoger Versuche auf krystallinische Medien und elliptisch polarisirende Substanzen unter Anwendung uniradialer Azimuthe liefert zu den Erfahrungen wichtige Erweiterungen.

Ich gedenke, mich in einer weiteren Arbeit mit diesen Fragen eingehend zu beschäftigen.

Königsberg, math.-phys. Inst., den 14. Febr. 1889.

---

1) Auf die Abhängigkeit der Lage des Haupteinfallswinkels hat Hr. Wernicke schon hingewiesen (Wied. Ann. **30.** p. 452. 1887).

II. *Ueber den Einfluss elastischer Deformationen, speciell einseitigen Druckes, auf das optische Verhalten krystallinischer Körper;* *von Friedrich Pockels.*

(Fortsetzung von p. 305.)

---

3. Beobachtungen an Flussspath.

A. Beschreibung der benutzten Prismen.

Das Material zu dieser Untersuchung war demselben Spaltungsstücke vom Brienzer See entnommen, für welches Hr. Prof. Voigt die Elasticitätsconstanten bestimmt hat.[1]) Aus diesem Material waren vier rechtwinklige Parallelepipeda hergestellt worden, deren Querdimensionen und Orientirung nachstehend in derselben Weise angegeben sind, wie dies beim Quarz geschah. Die x^0-, y^0-, z^0-Axe sind hier die drei Würfelnormalen.

Prisma I. $B = 4{,}025$ mm, $D = 2{,}98$ mm; $L \parallel y^0$, $B \parallel x^0$, $D \parallel z^0$.

Pr. II. $B = 4{,}024$, bei den Messungen der absoluten Verzögerungen $= 3{,}747$. $D = 2{,}97$. L^0 ist $\perp z^0$, liegt zwischen der $+x^0$- und der $+y^0$-Axe und bildet mit beiden 45^0; D ist $\parallel z^0$.

Pr. III. $B = 4{,}02$ mm, später $= 3{,}75$ mm, $D = 2{,}96$; L liegt zwischen $+y^0$ und $+x^0$ und bildet mit $+y^0$ den Winkel $\alpha = 22^1/_2{}^0$; $D \parallel z^0$.

Pr. IV. $B = 4{,}02$, $D = 2{,}94$; L ist $\parallel$ einer Höhenlinie einer Octaëderfläche, $D \parallel$ einer Octaëdernormale; daher kann man so verfügen, dass die Richtungscosinus von L sind: $l_1 = l_2 = +\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}$, $l_3 = \cos 35^0 16' = +\sqrt{\frac{2}{3}}$, ferner diejenigen von D: $n_1 = n_2 = +\sqrt{\frac{1}{3}}$, $n_3 = -\sqrt{\frac{1}{3}}$, und diejenigen von B: $m_1 = +\sqrt{\frac{1}{2}}$, $m_2 = -\sqrt{\frac{1}{2}}$, $m_3 = 0$.

Die Orientirung der Prismen ist nicht nachträglich geprüft worden, da es zu diesem Zwecke erforderlich gewesen wäre, Ecken abzusprengen und die Lage der Spaltfläche gegen die Prismenflächen zu messen. Es ist daher möglich, dass die wahren Orientirungen von den angegebenen etwas abwichen, namentlich beim Prisma III war dies wahrscheinlich der Fall.

---

1) W. Voigt, Gött. Nachr. 1888. Nr. 11.

— Die gegenüberliegenden Flächen der Prismen waren infolge der Weichheit des Materials so wenig parallel, und ihre Neigung bei den vier Prismen so verschieden ausgefallen, dass zunächst gar keine Beugungsstreifen erhalten werden konnten; auch nachdem die Flächen noch einmal nachpolirt worden waren, gelang dies nur mit Prisma II und III.

Im polarisirten Lichte erwiesen sich die Prismen als nicht völlig isotrop; es zeigten sich doppeltbrechende feine Striche, welche zu unregelmässigen Streifen und Flecken gruppirt waren und immer parallel den Würfelkanten verliefen; auf den meisten Flächen waren zwei sich senkrecht durchschneidende Systeme solcher Striche wahrnehmbar, von denen aber nur das eine deutlich war. Die Auslöschungsrichtungen dieser Striche waren stets parallel und senkrecht zu ihrer Längsrichtung, aber der Sinn der Doppelbrechung war in den Streifen, zu denen die feinen Striche angeordnet waren, abwechselnd entgegengesetzt; auf der Breitseite des Prismas I betrug der grösste Unterschied der relativen Verzögerungen an den von Natur doppeltbrechenden Stellen 0,019 Wellenlängen. Entsprechend dem entgegengesetzten Sinne der Doppelbrechung wurde in denjenigen Fällen, wo die Längsrichtung der Striche parallel der Druckrichtung war, der eine Theil der Streifen durch einen schwachen Druck scheinbar isotrop, der andere Theil stärker doppeltbrechend. Ueberhaupt änderte sich bei der Compression die relative Doppelbrechung an den anomalen Stellen in Bezug auf ihre Umgebung nicht, weshalb die Beobachtungen der durch die Compression erzeugten Verzögerungen durch jene Striche nicht erheblich beeinträchtigt wurden. — Der Flussspathkrystall, aus welchem die untersuchten Prismen hergestellt waren, schien nach dem Gesagten von unregelmässigen feinen doppeltbrechenden Lamellen, welche parallel den Würfelflächen verliefen, durchzogen zu sein. Hr. Hussak, welcher die optischen Anomalieen des Flussspathes eingehend untersucht hat[1]), glaubte, dass die doppeltbrechenden Lamellen den Dodekaëderflächen parallel seien, doch ist diese Behauptung bereits von Hrn. Brauns widerlegt worden.[2])

Der Brechungscoëfficient n^0 der untersuchten Flussspath-

1) Hussak, Zeitschr. für Kryst. u. Min. 12. p. 552. 1886.

2) Brauns, Neues Jahrb. f. Min. 1888. 2. 1. Heft. Referate p. 28.

prismen wurde mittelst des Totalreflectometers bestimmt; es ergab sich für Natriumlicht $n^0 = 1{,}434$.

B. Bestimmung der Deformation der einzelnen Prismen.

Die Deformationsgrössen $x_x, \ldots y_z, \ldots$ bestimmen sich aus den elastischen Druckkräften $X_x, \ldots Y_z, \ldots$ bei regulären Krystallen, wenn die Coordinatenaxen die Würfelnormalen sind, durch die Formeln:

$$
\begin{aligned}
x_x &= -(X_x s_{11} + Y_y s_{12} + Z_z s_{12}), \qquad & y_z &= -Y_z s_{44}, \\
y_y &= -(X_x s_{12} + Y_y s_{11} + Z_z s_{12}), \qquad & z_x &= -Z_x s_{44}, \\
z_z &= -(X_x s_{12} + Y_y s_{12} + Z_z s_{11}), \qquad & x_y &= -X_y s_{44}.
\end{aligned}
$$

Für Flussspath ist nach den Bestimmungen von Hrn. Voigt[1]):

$$s_{11} = +6{,}789 \,.\, 10^{-8}, \quad s_{12} = -1{,}46 \,.\, 10^{-8}, \quad s_{44} = +29{,}02 \,.\, 10^{-8}.$$

Wie man $X_x, \ldots Y_z, \ldots$ berechnet, wenn in gegebener Richtung ein Druck p wirkt, wurde im Abschnitte 2. B. dieses Theiles gezeigt. Ist die Druckrichtung senkrecht zur z^0-Axe und gegen die y^0-Axe unter dem Winkel α geneigt, welcher von der $+y^0$- nach der $+x^0$-Axe hin positiv gerechnet werde, so ergibt sich:

$$X_x = p \sin^2\alpha, \quad Y_y = p\cos^2\alpha, \quad X_y = \tfrac{1}{2} p \sin 2\alpha, \quad Z_z = Y_z = Z_x = 0,$$

$$x_x = -p(s_{11}\sin^2\alpha + s_{12}\cos^2\alpha), \quad y_y = -p(s_{11}\cos^2\alpha + s_{12}\sin^2\alpha),$$

$$z_z = -p s_{12}, \quad x_y = -\tfrac{1}{2} p s_{44} \sin 2\alpha, \quad y_z = z_x = 0.$$

Für Pr. I ist $\alpha = 0$, für Pr. II $\alpha = 45^0$, für Pr. III $\alpha = 22^1/_2{}^0$.

Für Pr. IV findet man:

$$X_x = Y_y = X_y = \tfrac{1}{6} p, \quad Y_z = Z_x = \tfrac{1}{3} p, \quad Z_z = \tfrac{2}{3} p.$$

Danach sind die Grössen $x_x, \ldots y_z, \ldots$ durch folgende Ausdrücke gegeben:

$$
(71)\left\{
\begin{aligned}
&\text{Pr. I.} && x_x = z_z = -s_{12} p, \quad y_y = -s_{11} p, \quad y_z = z_x = x_y = 0; \\
&\text{Pr. II.} && x_x = y_y = -\tfrac{1}{2}(s_{11} + s_{12}) p, \quad z_z = -s_{12} p, \quad y_z = z_x = 0, \quad x_y = -\tfrac{1}{2} s_{44} p; \\
&\text{Pr. III.} && x_x = -\tfrac{1}{2}\left((1 - \sqrt{\tfrac{1}{2}}) s_{11} + (1 + \sqrt{\tfrac{1}{2}}) s_{12}\right) p, \\
& && y_y = -\tfrac{1}{2}\left((1 + \sqrt{\tfrac{1}{2}}) s_{11} + (1 - \sqrt{\tfrac{1}{2}}) s_{12}\right) p, \\
& && z_z = -s_{12} p, \quad y_z = z_x = 0, \quad x_y = -\tfrac{1}{2}\sqrt{\tfrac{1}{2}}\, s_{44} p. \\
&\text{Pr. IV.} && x_x = y_y = -\tfrac{1}{6}(s_{11} + 5 s_{12}) p, \quad z_z = -\tfrac{1}{6}(4 s_{11} + 2 s_{12}) p, \\
& && y_z = z_x = -\tfrac{1}{3} s_{44} p, \quad x_y = -\tfrac{1}{6} s_{44} p.
\end{aligned}
\right.
$$

1) Gött. Nachr. 1888. Nr. 11.

C. Messungen der relativen und absoluten Verzögerungen.

Prisma I. Bei demselben fallen offenbar die optischen Symmetrieaxen nach der Compression mit der x^0-, y^0- und z^0-Axe zusammen; in der That werden auch nach den Formeln (18) B_{23}, B_{31} und $B_{12} = 0$. Daher sind die Hauptlichtgeschwindigkeiten $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ direct durch $\sqrt{B_{11}}$, $\sqrt{B_{22}}$, $\sqrt{B_{33}}$ gegeben, und es wird nach (18):

$$\omega_x^2 = \omega_z^2 = \omega^{0^2} - p\{(a_{11} - a_{12})s_{12} + a_{12}(s_{11} + 2s_{12})\},$$
$$\omega_y^2 = \omega^{0^2} - p\{(a_{11} - a_{12})s_{11} + a_{12}(s_{11} + 2s_{12})\}.$$

Das comprimirte Prisma ist also optisch einaxig, wobei natürlich die optische Axe parallel der Druckrichtung ist.

Die absoluten Verzögerungen konnten nicht gemessen werden; die Compensatorbeobachtungen in der Richtung D sowohl, als auch $\| B$ liefern die Grösse:

$$(72) \qquad -\left(\frac{a_{11} - a_{12}}{v^2}\right)(s_{11} - s_{12}) = C_1, \text{ resp. } C_1',$$

welche aus $\bar{\varDelta}$ nach der Formel:

$$C_1 = \frac{\omega_y^2 - \omega_x^2}{p v^2} = \frac{2\lambda}{n^{0^3}} \cdot \bar{\varDelta}$$

zu berechnen ist. Nachstehend folgen die Beobachtungsresultate.

Beobachtungsrichtung $\| D$.

		$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$			Mittel	
		L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 2550$ g	1.	2,22	2,15	2,15	2,22	2,13	2,22	2,18	$\varDelta_1'$
	2.	2,40	2,18	2,00	2,31	2,16	2,00	2,175	$= 2,18$
$Q = 3960$ g	1.	3,36	3,37	3,40	3,39	3,29	3,41	3,37	$\varDelta_2'$
	2.	3,58	3,36	3,27	3,51	3,32	3,22	3,377	$= 3,373$

Hieraus folgt:

$$\bar{\varDelta} = 0,3554 \,.\, 10^{-4};$$

(rückwärts berechnet: $\varDelta_1' = 2,178$, $\varDelta_2' = 3,380$);

$$(73) \qquad C_1 = \frac{\omega_y^2 - \omega_x^2}{p v^2} = +\,1,414 \,.\, 10^{-8}.$$

Beobachtungsrichtung $\parallel B$.

		$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$			Mittel	
		L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 2540$ g	1.	2,845	2,95	3,06	2,83	2,98	3,10	2,963	Δ_1'
	2.	3,02	2,905	2,91	3,03	2,92	2,94	2,954	= 2,958
$Q = 3950$ g	1.	4,26	4,62	4,91	4,22	4,64	4,955	4,601	Δ_2'
	2.	4,635	4,525	4,605	4,66	4,585	4,66	4,612	= 4,6 06

$\overline{\Delta} = 0{,}358.10^{-4}$; (rückwärts ber. $\Delta_1' = 2{,}96$, $\Delta_2' = 4{,}604$).

$$C_1' = \frac{\omega_y^2 - \omega_z^2}{p v^2} = +\,1{,}424.10^{-8}. \tag{73'}$$

Formeln für Prisma II und III. Zunächst werde der oben eingeführte Winkel α unbestimmt gelassen, sodass die abzuleitenden Formeln für Prisma II und III gelten. Da nach (18) B_{31} und $B_{12} = 0$ werden, so fällt die z-Axe mit der z^0-Axe zusammen, und man erhält für den Winkel $\psi = \sphericalangle(y^0, y)$, welcher in demselben Sinne positiv gerechnet ist, wie α, nach den Gleichungen (14) die Formel:

$$\operatorname{tg} 2\psi = \frac{2 B_{12}}{B_{22} - B_{11}}.$$

(An Stelle des dort mit $+\Phi_z$ bezeichneten Winkels tritt hier $-\psi$.)

Setzt man die im vorhergehenden Abschnitte angegebenen Werthe von $x_x, \ldots y_z, \ldots$ in die Gl. (18) ein, so wird:

$$\left\{\begin{aligned} B_{11} &= \omega^{0^2} - p\,\{(a_{11} - a_{12})(s_{11} \sin^2\alpha + s_{12} \cos^2\alpha) + a_{12}(s_{11} + 2 s_{12})\},\\ B_{22} &= \omega^{0^2} - p\,\{(a_{11} - a_{12})(s_{11} \cos^2\alpha + s_{12} \sin^2\alpha) + a_{12}(s_{11} + 2 s_{12})\},\\ B_{33} &= \omega^{0^2} - p\,\{(a_{11} - a_{12}) s_{12} + a_{12}(s_{11} + 2 s_{12})\},\\ B_{12} &= -\tfrac{1}{2}\, p\, a_{44} s_{44} \sin^2\alpha. \end{aligned}\right. \tag{74}$$

Folglich ergibt sich:

$$\operatorname{tg} 2\psi = \frac{a_{44} s_{44}}{(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})} \cdot \operatorname{tg} 2\alpha, \tag{75}$$

ferner nach (11):

$$\left\{\begin{aligned} \omega_x^2 &= B_{11} \cos^2\psi + B_{22} \sin^2\psi - B_{12} \sin 2\psi,\\ \omega_y^2 &= B_{11} \sin^2\psi + B_{22} \cos^2\psi + B_{12} \sin 2\psi, \end{aligned}\right. \qquad \omega_z^2 = B_{33}. \tag{76}$$

Durch die Gl. (75) ist ψ nur bis auf $\pm\frac{1}{2}\pi$ bestimmt; es wird festgesetzt, dass der absolut kleinste Werth von ψ genommen werden soll, welcher also zwischen $-\frac{1}{4}\pi$ und $+\frac{1}{4}\pi$ liegt. Der Winkel α kann immer zwischen 0 und $+\frac{1}{2}\pi$ gewählt werden. Die Formel (75) zeigt, dass die x- und y-Axe eine

bestimmte, vom Drucke unabhängige Lage haben, und dass die y-Axe zwischen der y^0-Axe und der Druckrichtung liegt oder nicht, je nachdem $a_{44}s_{44}$ und $(a_{11}-a_{12})(s_{11}-s_{12})$ gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen haben. Die x- und y-Axe sind die Schwingungsrichtungen der in der Richtung D (oder z^0) durch das Krystallprisma hindurchgehenden Wellen.

Die Differenz $\omega_y^2 - \omega_x^2$, durch welche die relative Verzögerung dieser beiden Wellen bestimmt ist, ist nach (76) gegeben durch:

$$\omega_y^2 - \omega_x^2 = (B_{22}-B_{11})\cos 2\psi + 2B_{12}\sin 2\psi = \frac{B_{22}-B_{11}}{\cos 2\psi} = \frac{2B_{12}}{\sin 2\psi}.$$

Zufolge der obigen Festsetzung ist $\cos 2\psi$ positiv, also nach (75):

$$\cos 2\psi = \frac{+1}{\sqrt{1+\left(\frac{2B_{12}}{B_{22}-B_{11}}\right)^2}},$$

sodass man erhält:

$$(77)\qquad \omega_y^2 - \omega_x^2 = +(B_{22}-B_{11})\cdot\sqrt{1+\left(\frac{2B_{12}}{B_{22}-B_{11}}\right)^2}.$$

Die beiden Wellen, welche sich in der Richtung B fortpflanzen, mögen durch die Indices L und D, welche die Richtung der Normale zur Schwingungsebene angeben, unterschieden werden. Nun ist $D \parallel z$, und L bildet mit y den Winkel $\alpha-\psi$; daher ist $\omega_D = \omega_z$ und

$$(78)\quad \begin{cases} \omega_L^2 = \omega_x^2 \sin^2(\alpha-\psi) + \omega_y^2\cos^2(\alpha-\psi) \\ \quad = (\omega_x^2+\omega_y^2)\cos^2\psi - (\omega_x^2\cos^2\alpha + \omega_y^2\sin^2\alpha)\cos 2\psi \\ \qquad\qquad + \tfrac{1}{2}(\omega_y^2-\omega_x^2)\sin 2\alpha\sin 2\psi. \end{cases}$$

Prisma II. Es ist $\alpha = +\tfrac{1}{4}\pi$, folglich wird nach (75) $\operatorname{tg} 2\psi = \pm\infty$, $\psi = \pm\tfrac{1}{4}\pi$, wo das obere oder untere Vorzeichen gilt, je nachdem $a_{44}s_{44}$ und $(a_{11}-a_{12})(s_{11}-s_{12})$ gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen haben. In ersterem Falle fällt also die y-Axe, in letzterem die x-Axe mit der Druckrichtung zusammen.

Beobachtungsrichtung $\parallel D$. Die in Betracht kommenden Geschwindigkeiten sind nach (74) und (76) gegeben durch:

$$\omega_x^2 = \omega^{0^2} - \tfrac{1}{2}p\{a_{11}(s_{11}+s_{12}) + a_{12}(s_{11}+3s_{12}) - a_{44}s_{44}\sin 2\psi\},$$
$$\omega_y^2 = \omega^{0^2} - \tfrac{1}{2}p\{a_{11}(s_{11}+s_{12}) + a_{12}(s_{11}+3s_{12}) + a_{44}s_{44}\sin 2\psi\}.$$

Ist $\psi = +\frac{1}{4}\pi$, so ist $y \parallel L$, $x \parallel B$, ist dagegen $\psi = -\frac{1}{4}\pi$, so ist $y \parallel B$, $x \parallel L$; daher ist jedenfalls:

$$(79)\quad \begin{cases} \dfrac{\omega^{0\,2} - \omega_L^2}{p v^2} = \frac{1}{2}\left\{\dfrac{a_{11}}{v^2}(s_{11}+s_{12}) + \dfrac{a_{12}}{v^2}(s_{11}+3s_{12}) + \dfrac{a_{44}}{v^2}s_{44}\right\}, \\[2ex] \dfrac{\omega^{0\,2} - \omega_B^2}{p v^2} = \frac{1}{2}\left\{\dfrac{a_{11}}{v^2}(s_{11}+s_{12}) + \dfrac{a_{12}}{v^2}(s_{11}+3s_{12}) - \dfrac{a_{44}}{v^2}s_{44}\right\}, \\[2ex] \dfrac{\omega_L^2 - \omega_B^2}{p v^2} = -\dfrac{a_{44}}{v^2}s_{44}. \end{cases}$$

Es werde gesetzt:

$$(79')\qquad \frac{\omega^{0\,2} - \omega_L^2}{p v^2} = C_2, \qquad \frac{\omega^{0\,2} - \omega_B^2}{p v^2} = C_3.$$

Compensatorbeobachtungen. Hier wurde, abweichend von allen früheren Fällen, durch die Compression die horizontal schwingende Welle gegen die vertical schwingende verzögert; daher sind in der folgenden Tabelle alle Werthe von Δ' mit negativem Vorzeichen versehen.

	$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$			Mittel	
	L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 3960$ 1.	−1,635	−1,64	−1,61	−1,615	−1,65	−1,63	−1,63	Δ_1'
2.	−1,65	−1,64	−1,605	−1,655	−1,63	−1,58	−1,625	$= -1,64$
3.	−1,61	−1,65	−1,73	−1,623	−1,66	−1,73	−1,665	

Hieraus folgt: $\overline{\Delta} = -0{,}1727 \,.\, 10^{-4}$ und:

$$(80)\qquad C_2 - C_3 = +0{,}6865 \,.\, 10^{-8}.$$

Die Messungen sind nur bei der grösseren Belastung von 3960 g angestellt worden, weil die relative Verzögerung hier verhältnissmässig klein war.

Messungen der absoluten Verzögerungen. Da wegen der Spaltbarkeit des Flussspathes nur ein mässiger Druck ($Q = 3960$ g) angewendet wurde, so waren die beobachteten Streifenverschiebungen, welche übrigens immer einer Verzögerung entsprachen, nur gering, und daher ist auch die Genauigkeit der aus denselben abgeleiteten Resultate nicht gross. Die Beobachtungsresultate folgen nachstehend.

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd.
δ_B'	0,793 (0,74—0,91)	0,66 (0,56—0,73)	0,78 (0,66—0,86)	δ_L'	1,80 (1,65—1,95)	1,604 (1,60—1,68)	1,67 (1,58—1,76)
a	13,03	13,04	12,99	a	13,055	12,92	12,80
δ_B	0,0608	0,0505	0,0600	δ_L	0,138	0,124	0,130
Mittel:	$\delta_B = 0{,}0548$				$\delta_L = 0{,}1283$		

Unter Berücksichtigung der Dickenzunahme, welche für den hier angewendeten Druck $= 0{,}6275 . 10^{-4}$ mm ist, ergibt sich aus $\delta_B : \delta_L$ die Gleichung:

(81) $$0{,}548\, C_2 - 1{,}283\, C_3 = 0{,}316 . 10^{-8}.$$

Aus δ_B und δ_L folgt direct unter der Annahme $\lambda = 589{,}2 . 10^{-6}$:

$$C_2 = 0{,}763 . 10^{-8}, \quad C_3 = 0{,}080 . 10^{-8},$$

dagegen aus (80) und (81):

(82) $$C_2 = 0{,}770 . 10^{-8}, \quad C_3 = 0{,}083 . 10^{-8}.$$

Beobachtungsrichtung $\parallel B$. Aus (72), (73) und (79), (80) ist ersichtlich, dass für den Flussspath $(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})$ und $a_{44} s_{44}$ entgegengesetztes Vorzeichen haben; es ist also für Prisma II $\psi = -\frac{1}{4}\pi$ und mithin $\omega_L = \omega_x$. Daher sind die Geschwindigkeiten der beiden $\parallel B$ durch das Prisma II hindurchgehenden Wellen ω_x und ω_z; der Ausdruck für ω_x ist bereits angegeben, und es ist nach (76) und (74):

$$\omega_z^2 = \omega^{0 2} - p\{(a_{11} - a_{12})\, s_{12} + a_{12}\,(s_{11} + 2 s_{12})\}.$$

Die durch die Messung der relativen Verzögerung in der Richtung B bestimmbare Grösse ist daher:

(83) $$\left\{ \begin{aligned} \frac{\omega_x^2 - \omega_z^2}{p v^2} &= -\tfrac{1}{2}\left\{\frac{a_{11} - a_{12}}{v^2}(s_{11} - s_{12}) + \frac{a_{44}}{v^2} s_{44}\right\} \\ &= C_4 = \tfrac{1}{2}(C_1 + C_3 - C_2). \end{aligned} \right.$$

Es wurden nur Compensatorbeobachtungen angestellt, deren Resultate hier folgen.

		$\varphi = \varphi_1$ L. Rd.	$\varphi = \varphi_1$ M.	$\varphi = \varphi_1$ R. Rd.	$\varphi = \varphi_2$ L. Rd.	$\varphi = \varphi_2$ M.	$\varphi = \varphi_2$ R. Rd.	Mittel	
$Q = 2540$ g	1.	0,71	0,77	0,88	0,74	0,784	0,79	0,762	Δ_1'
	2.	0,75	0,755	0,85	0,77	0,71	0,80	0,769	$= 0{,}766$
$Q = 3950$ g	1.	1,11	1,20	1,23	1,14	1,195	1,23	1,184	Δ_2'
	2.	1,17	1,18	1,255	1,20	1,19	1,23	1,204	$= 1{,}194$

Es ergibt sich:

$\overline{\Delta} = +0{,}0933 \cdot 10^{-4}$, (rückwärts ber. $\Delta_1' = 0{,}767$, $\Delta_2' = 1{,}192$);

$$C_4 = 0{,}371 \cdot 10^{-8}. \tag{84}$$

Prisma III. Es ist $\alpha = 22^1/_2{}^0$, folglich nach (75):

$$\operatorname{tg} 2\psi = \frac{a_{44}\, s_{44}}{(a_{11} - a_{12})\,(s_{11} - s_{12})}. \tag{85}$$

Indem man in (74) $\alpha = 22^1/_2{}^0$ und in (76) ψ gleich dem aus (85) berechneten Werthe setzt, erhält man ω_x^2 und ω_y^2; ω_z^2 hat denselben Werth, wie beim Prisma II.

Beobachtungsrichtung $\parallel$ *D*. Die Messungen der Verzögerungen liefern die Grössen:

$$\frac{\omega_0^2 - \omega_x^2}{p v^2} = C_5, \qquad \frac{\omega_0^2 - \omega_y^2}{p v^2} = C_6; \tag{86}$$

für die Differenz derselben gilt nach (77) und (74) der einfache Ausdruck:

$$\frac{\omega_y^2 - \omega_x^2}{p v^2} = C_5 - C_6 = +\sqrt{\tfrac{1}{2}\left\{\left(\frac{a_{11} - a_{12}}{v^2}\right)^2 (s_{11} - s_{12})^2 + \left(\frac{a_{44}}{v^2}\, s_{44}\right)^2\right\}}. \tag{87}$$

Bei den Compensatorbeobachtungen musste, da die Schwingungsrichtungen, d. h. die *x*- und *y*-Axe, hier beträchtlich von der Vertical- und Horizontalrichtung abwichen, eine senkrecht zur optischen Axe geschnittene Quarzplatte von geeigneter Dicke zwischen den Compensator und das comprimirte Prisma gestellt werden, um die Schwingungsrichtungen in den beiden letzteren zur Deckung zu bringen. Bei der zweiten Aufstellung wurde an fünf Stellen beobachtet, um die etwaigen Störungen durch die anomalen Stellen möglichst zu eliminiren.

		$\varphi = \varphi_1$					$\varphi = \varphi_2$				Mittel	
	L. Rd.		M.		R. Rd.	L. Rd.		M.		R. Rd.		
$Q = 2550$ 1.	1,53		1,59		1,765	1,49		1,62		—	1,627	Δ_1'
2.	1,75	1,72	1,695	1,66	1,57	1,77	1,72	1,70	1,64	1,615	1,684	= 1,655
$Q = 3960$ 1.	2,35		2,56		2,84	2,33		2,57		2,88	2,59	Δ_2'
2.	2,71	2,68	2,615	2,58	2,56	2,65	2,625	2,60	2,54	2,575	2,61	= 2,60

Hieraus folgt:

$\overline{\Delta} = +0{,}2722 \cdot 10^{-4}$, (rückwärts ber. $\Delta_1' = 1{,}670$, $\Delta_2' = 2{,}592$);

$$C_5 - C_6 = +1{,}083 \cdot 10^{-8}. \tag{88}$$

Die Messungen der **absoluten Verzögerungen**, welche übrigens auch hier wegen der sehr geringen Grösse der letzteren verhältnissmässig ungenau waren, ergaben bei der Belastung $Q = 3960$ g folgende Resultate.

	L Rd.	M.	R. Rd		L. Rd.	M.	R. Rd.
δ_y'	0,36 (0,[illegible]—0,47)	0,344 (0,21—0,43)	0,35 (0,17—0,54)	δ_x'	1,90 (1,82—1,95)	1,77 (1,61—1,99)	1,846 (1,75—1,96)
a	13,16	13,13	13,26	a	13,20	18,12	13,05
δ_y	0,0273	0,0262	0,0264	δ_x	0,1437	0,1346	0,1412

Mittel: $\delta_y = 0{,}0266$ $\qquad\qquad$ $\delta_x = 0{,}140$

Die Dickenänderung ist, wie bei Prisma II, $= -s_{12} . P/B$. Man erhält aus δ_y und δ_x direct:

$$C_5 = +0{,}865 . 10^{-8}, \qquad C_6 = -0{,}182 . 10^{-8},$$

dagegen aus $\delta_y : \delta_x$ und Gl. (88):

$$C_5 = +0{,}909 . 10^{-8}, \qquad C_6 = -0{,}147 . 10^{-8}. \tag{89}$$

Im vorliegenden Falle wird also die eine Welle **beschleunigt**.

Beobachtungsrichtung $\| B$. Für $\omega_D = \omega_z$ gilt nach (76) und (74) derselbe Ausdruck, wie beim Prisma II. Die Gl. (78) für ω_L geht über in:

$$\omega_L^2 = \tfrac{1}{2}(\omega_x^2 + \omega_y^2) + (\omega_y^2 - \omega_x^2) \cdot \frac{\cos 2\psi + \sin 2\psi}{2\sqrt{2}}.$$

Nun ist nach (76) und (74):

$$\tfrac{1}{2}(\omega_x^2 + \omega_y^2) = \omega^{0\,2} - \tfrac{1}{2} p \{a_{11}(s_{11} + s_{12}) + a_{12}(s_{11} + 3 s_{12})\},$$

$$(\omega_y^2 - \omega_x^2)(\cos 2\psi + \sin 2\psi) = B_{22} - B_{11} + 2 B_{12}$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}} p \{(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12}) + a_{44} s_{44}\},$$

folglich wird:

$$\omega_L^2 =$$

$$\omega_0^2 - \tfrac{1}{4} p \{3(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12}) + 4\big(a_{11} s_{12} + a_{12}(s_{11} + s_{12})\big) + a_{44} s_{44}\}.$$

Für die durch die Compensatorbeobachtungen bestimmbare Grösse ergibt sich daher der Ausdruck:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\omega_L^2 - \omega_z^2}{p v^2} &= -\tfrac{1}{4}\left\{3 \frac{a_{11} - a_{12}}{v^2}(s_{11} - s_{12}) + \frac{a_{44}}{v^2} s_{44}\right\} \\ &= C_7 = \tfrac{1}{4}(3\, C_1 + C_3 - C_2). \end{aligned} \right. \tag{90}$$

Die Beobachtungen lieferten nachstehende Resultate.

		L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.	Mittel	
$Q = 2540$ g	1.	1,89	1,82	2,06	1,81	1,79	1,89	1,877	Δ_1'
	2.	1,52	1,85	2,12	1,50	1,86	2,17	1,837	$= 1,857$
$Q = 3950$ g	1.	2,815	2,84	3,07	2,795	2,83	3,00	2,892	Δ_2'
	2.	2,39	2,82	3,185	2,42	2,83	3,12	2,794	$= 2,843$

Aus denselben folgt:

$\bar{\Delta} = +0{,}2212 \cdot 10^{-4}$, (daraus ber. $\Delta_1' = 1{,}835$, $\Delta_2' = 2{,}852$);

$$C_7 = +0{,}8805 \cdot 10^{-8}. \tag{91}$$

Prisma IV. Aus den unter (71) angegebenen Werthen von $x_x, \ldots y_z, \ldots$ folgt nach (18):

$$\text{(92)} \left\{ \begin{aligned} B_{11} - \omega^{0^2} = B_{22} - \omega^{0^2} &= -\tfrac{1}{6} p \{a_{11}(s_{11} + 5 s_{12}) + a_{12}(5 s_{11} + 7 s_{12})\}, \\ B_{33} - \omega^{0^2} &= -\tfrac{1}{3} p \{a_{11}(2 s_{11} + s_{12}) + a_{12}(s_{11} + 5 s_{12})\}, \\ B_{23} = B_{31} &= -\tfrac{1}{3} p\, a_{44} s_{44}, \quad B_{12} = -\tfrac{1}{6} p\, a_{44} s_{44}. \end{aligned} \right.$$

Aus der Symmetrie folgt, dass eine der optischen Symmetrieaxen des comprimirten Prismas parallel der Kante B sein muss; diese werde zur x-Axe gewählt. Dann kann man setzen:

$$\alpha_3 = 0, \quad \beta_3 = \sin \vartheta, \quad \gamma_3 = \cos \vartheta,$$

wo ϑ der Winkel zwischen der z^0- und der z-Axe ist und positiv gerechnet wird, wenn z^0 in z durch eine Drehung in demselben Sinne übergeführt wird, wie L in z^0. Es ist dann:

$$\alpha_1 = -\alpha_2 = \sqrt{\tfrac{1}{2}}, \quad \beta_1 = \beta_2 = \sqrt{\tfrac{1}{2}} \cdot \cos \vartheta, \quad \gamma_1 = \gamma_2 = -\sqrt{\tfrac{1}{2}} \cdot \sin \vartheta,$$

und aus den Gleichungen (6) folgt für ϑ die Formel:

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{4\sqrt{2}\, a_{44} s_{44}}{a_{44} s_{44} - 3(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})}. \tag{93}$$

Für die Quadrate der Hauptlichtgeschwindigkeiten ergeben sich nach (11) die Ausdrücke:

$$\text{(94)} \left\{ \begin{aligned} \omega_x^2 &= \omega^{0^2} - \tfrac{1}{6} p \{a_{11}(s_{11} + 5 s_{12}) + a_{12}(5 s_{11} + 7 s_{12}) - a_{44} s_{44}\}, \\ \omega_y^2 &= \omega^{0^2} - \tfrac{1}{6} p \{a_{11}[s_{11} + 2 s_{12} + 3(s_{11} \sin^2\vartheta + s_{12} \cos^2\vartheta)] \\ &\quad + a_{12}[2 s_{11} + 7 s_{12} + 3(s_{11} \cos^2\vartheta + s_{12} \sin^2\vartheta)] + a_{44} s_{44}(\cos^2\vartheta + 2\sqrt{2} \sin 2\vartheta)\} \\ \omega_z^2 &= \omega^{0^2} - \tfrac{1}{6} p \{a_{11}[s_{11} + 2 s_{12} + 3(s_{11} \cos^2\vartheta + s_{12} \sin^2\vartheta)] \\ &\quad + a_{12}[2 s_{11} + 7 s_{12} + 3(s_{11} \sin^2\vartheta + s_{12} \cos^2\vartheta)] + a_{44} s_{44}(\sin^2\vartheta - 2\sqrt{2} \sin 2\vartheta)\}. \end{aligned} \right.$$

Es konnten nur die relativen Verzögerungen gemessen werden.

Beobachtungsrichtung $\parallel D$. Die Geschwindigkeiten der beiden sich in dieser Richtung fortpflanzenden Wellen sind gegeben durch:

$$\omega_B^2 = \omega_x^2, \quad \omega_L^2 = \omega_y^2 \cos^2(54\tfrac{3}{4}^0 - \vartheta) + \omega_z^2 \sin^2(54\tfrac{3}{4}^0 - \vartheta).$$

Setzt man hierin die Ausdrücke (94) ein und berücksichtigt die Gl. (93) für $\operatorname{tg} 2\vartheta$, so erhält man für die aus der relativen Verzögerung ableitbare Grösse $(\omega_L^2 - \omega_B^2)/p v^2$ nach einiger Rechnung den einfachen Ausdruck:

$$(95) \quad \begin{cases} \dfrac{\omega_L^2 - \omega_B^2}{p v^2} = -\tfrac{1}{3}\left\{\dfrac{a_{11} - a_{12}}{v^2}(s_{11} - s_{12}) + 2\dfrac{a_{44}}{v^2} s_{44}\right\} \\ \qquad = C_8 = \tfrac{1}{3} C_1 + \tfrac{2}{3}(C_3 - C_2). \end{cases}$$

Die beobachteten relativen Verzögerungen waren äusserst gering. In der folgenden Tabelle sind die mit * bezeichneten Zahlen mit $^{3960}/_{2550}$ multiplicirte bei der Belastung $Q = 2550$ beobachtete Werthe; die übrigen sind bei der Belastung $Q = 3960$ beobachtet.

	$\varphi = \varphi_1$					$\varphi = \varphi_2$				
	L. Rd.		M.		R. Rd.	L. Rd.		M.		R. Rd.
1.	−0,005	−0,012	−0,062*	−0,018	−0,024*	−0,007	−0,018	+0,006*	−0,059	−0,062*
2.	−0,005		−0,002		+0,007	+0,001		−0,001		+0,006

Mittel: 1. $-0{,}024$, 2. $+0{,}001$ $\Big\}$ $\Delta_1' = -0{,}0115$.

Hieraus folgt: $\quad \overline{\Delta} = -0{,}121 \,.\, 10^{-6},$

$$(96) \qquad C_8 = -0{,}00481 \,.\, 10^{-8}.$$

Beobachtungsrichtung $\parallel B$. Die Compensatorbeobachtungen in dieser Richtung führen zur Kenntniss der Grösse $(\omega_z^2 - \omega_y^2)/p v^2$. Aus den Gleichungen (94) folgt zunächst:

$$\omega_z^2 - \omega_y^2 = -\tfrac{1}{6} p \{3(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12}) \cos 2\vartheta$$
$$- a_{44} s_{44} (\cos 2\vartheta + 4\sqrt{2} \sin 2\vartheta)\},$$

welcher Ausdruck infolge der Gl. (93) übergeht in:

$$\omega_z^2 - \omega_y^2 = + p \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3 \sin 2\vartheta} a_{44} s_{44}.$$

Es werde gesetzt:

$$(97) \qquad \frac{\omega_z^2 - \omega_y^2}{p v^2} = \frac{2\sqrt{2}}{3 \sin 2\vartheta} \frac{a_{44}}{v^2} s_{44} = C_9;$$

dabei ist 2ϑ durch Gl. (93) bestimmt.

Hier musste, wie bei den Beobachtungen auf der Breitseite von Prisma III, eine Quarzplatte angewendet werden, um die Schwingungsrichtungen der aus dem Compensator austretenden Wellen denjenigen in dem Flussspathprisma parallel zu machen; dies gelang aber im vorliegenden Falle nicht vollständig, wodurch die Schärfe des schwarzen Streifens im Compensator und demnach auch die Genauigkeit der Beobachtungen beeinträchtigt wurde. Es wurden folgende Verzögerungen der parallel der y-Axe polarisirten Welle gegen die andere beobachtet.

		$\varphi = \varphi_1$			$\varphi = \varphi_2$			Mittel	
		L. Rd.	M.	R. Rd.	L. Rd.	M.	R. Rd.		
$Q = 2540$ g	1.	1,79	2,13	2,60	1,76	2,07	2,56	2,15	Δ_1'
	2.	2,20	2,20	2,08	2,18	2,21	2,15	2,17	$= 2,16$
$Q = 3950$ g	1.	2,86	3,29	3,84	2,84	3,25	3,81	3,315	Δ_2'
	2.	3,25	3,315	3,29	3,26	3,305	3,32	3,29	$= 3,30$

Hieraus ergibt sich:

$\overline{\Delta} = +\,0,2552\,.\,10^{-4}$; (daraus ber.: $\Delta_1' = 2,13$, $\Delta_2' = 3,314$);

(98) $$C_9 = +\,1,015\,.\,10^{-8}.$$

D. Beobachtungen der Schwingungsrichtungen.

In den Prismen I und II, sowie auf der Schmalseite von III, wichen die Auslöschungsrichtungen nicht merklich von der Druckrichtung und der zu derselben senkrechten Richtung ab, wie es die Theorie erfordert; auf der Breitseite von Prisma IV war die Doppelbrechung viel zu schwach, um eine Bestimmung der Schwingungsrichtungen zu ermöglichen. Für die $\parallel D$ durch Prisma III und $\parallel B$ durch Prisma IV hindurchgehenden Wellen waren dagegen die Auslöschungsrichtungen gegen die Druckrichtung unter Winkeln geneigt, welche von 0, resp. 90° sehr verschieden waren, aber wegen der optisch anomalen Streifen und Flecke nur mit geringer Genauigkeit (von 1—2°) gemessen werden konnten.

Prisma III. Beobachtungsrichtung $\parallel D$. Die Schwingungsrichtung der langsameren Welle, das ist die y-Axe, bildet nach der Theorie mit der Druckrichtung den Winkel $\beta_1 = \alpha - \psi$, wo bei Prisma III $\alpha = 22^1/_2{}^0$ und ψ durch Gl. (85) bestimmt ist, also:

(99) $$\beta_1 = 22\tfrac{1}{2}^0 - \tfrac{1}{2}\,\text{arctg}\left\{\frac{a_{44}\,s_{44}}{(a_{11}-a_{12})(s_{11}-s_{12})}\right\}.$$

Beobachtet wurde $\beta = 36^0\,35'$ bis $37^0\,53'$, also etwa $37^1/_4{}^0$ im Mittel.

Prisma IV. Beobachtungsrichtung $\parallel B$. Die z-Axe, also die Schwingungsrichtung derjenigen Welle, welche die Geschwindigkeit ω_y (d. i. nach (97) die kleinere) besitzt, bildet mit der Druckrichtung (L) den Winkel $\beta_2 = 35^0\,16' + \vartheta$; nach (93) ist also:

(100) $$\beta_2 = 35^0\,16' + \tfrac{1}{2}\,\text{arctg}\left\{\frac{4\sqrt{2}\,a_{44}\,s_{44}}{a_{44}\,s_{44} - 3(a_{11}-a_{12})(s_{11}-s_{12})}\right\}.$$

Beobachtet wurde im Mittel $\beta_2 = 55^0\,50'$.

Zum Zwecke der Messung von β_1 und β_2 wurde der Polarisator so eingestellt, dass das Prisma bei einer Stellung des Analysators ganz dunkel erschien (bis auf die optisch anomalen Stellen); diese Einstellungen wurden wiederholt, nachdem das Prisma um 180^0 um seine Verticalaxe gedreht worden war.

E. Berechnung der Constanten und Prüfung der Theorie.

Zur Berechnung der drei Constanten a_{11}, a_{12}, a_{44} wurden nur die an Prisma I und Prisma II beobachteten Grössen C_1, C_1', C_2, C_3 und C_4 benutzt, weil beim Prisma III die Orientirung besonders unsicher, und beim Prisma IV die Beobachtungen selbst weniger genau waren. Zunächst wurden die Grössen $-(a_{11}-a_{12})/(s_{11}-s_{12})$ und $a_{44}\,s_{44}$ aus den unter (73), (73'), (80), (84) angegebenen Werthen von C_1, C_1', $C_2 - C_3$ und C_4 nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet; letztere ergibt, wenn man die Gl. (72), (79) und (79'), (83) berücksichtigt:

$$-\frac{a_{11}-a_{12}}{v^2}(s_{11}-s_{12}) = \frac{5(C_1+C_1')+C_2-C_3+2\,C_4}{11} = +1{,}420\,.\,10^{-8},$$

$$\frac{a_{44}}{v^2}\,s_{44} = \frac{C_1+C_1'+9(C_2-C_3)-4\,C_4}{11} = +0{,}685\,.\,10^{-8},$$

woraus folgt:

(101) $$\frac{a_{11}-a_{12}}{v^2} = -0{,}1722, \qquad \frac{a_{44}}{v^2} = +0{,}0236.$$

Ferner findet man aus den Gleichungen (79) und (79'), wenn man die unter (82) angegebenen Werthe von C_2 und C_3 einsetzt:

$$(101') \qquad \frac{a_{11}}{v^2} = +\,0{,}055_5, \qquad \frac{a_{12}}{v^2} = +\,0{,}227_7.$$

Setzt man diese Werthe der Constanten in die Gl. (72), (79), (83), (74), (76), (85—87), (90), (95), (97), (99) und (100) ein, so findet man für die Grössen C und β Werthe, welche in nachstehender Tabelle als „berechnet" mit den (aus (73), (73'), (80), (84), (89), (91), (96), (98) entnommenen) beobachteten zusammengestellt sind.

	$C_1 . 10^6$	$C_1' . 10^6$	$(C_2 - C_3) . 10^6$	$C_4 . 10^6$	$C_5 . 10^6$	$C_6 . 10^6$	$C_7 . 10^6$	$C_8 . 10^6$	$C_9 . 10^6$	β_1	[illegible]
Beobachtet	1,414	1,424	0,6865	0,371	0,909	−0,174	0,881	−0,005	1,015	37° 15′	55 [illegible]
Berechnet	1,420	1,420	0,685	0,368	0,981	−0,133	0,894	+0,017	1,043	35° 22′	54 [illegible]

Die Uebereinstimmung ist befriedigend; man kann also annehmen, dass die Werthe:

$$a_{11} = +\,0{,}055_5 . v^2, \qquad a_{12} = +\,0{,}228 . v^2, \qquad a_{44} = +\,0{,}0236 . v^2$$

den wahren Werthen ziemlich nahe kommen, d. h. dass die Bestimmungsstücke des Fresnel'schen Ovaloids im deformirten Flussspath in der That durch die Ausdrücke (18), in welchen a_{11}, a_{12}, a_{44} die vorstehenden Werthe haben, gegeben sind. Diese Werthe gelten für Natriumlicht. Die Compensatorbeobachtungen an Prisma I wurden auch mit rothem Licht von der Wellenlänge $652 . 10^{-6}$ angestellt und ergaben für dieses den Werth:

$$\frac{a_{11} - a_{12}}{v^2} = -\,0{,}171_1,$$

welcher von dem für Na-Licht gefundenen nur innerhalb der Fehlergrenzen abweicht. Die Grösse a_{44}/v^2 scheint mit der Wellenlänge zuzunehmen, aber nur in geringem Grade (um etwa 3 Proc. vom Grün bis zum Roth).

F. Discussion über die gefundenen Resultate.

Die oben angegebenen Werthe von a_{11}, a_{12}, a_{44} sind von derselben Grössenordnung, wie die entsprechenden Constanten beim Quarz; die Constante a_{12} beim Flussspath unterscheidet sich von a_{12} und $a_{13} = a_{31}$ beim Quarz sogar nur um etwa $1/3$ ihres Werthes. Besonders bemerkenswerth ist das Ergebniss, dass a_{44} positiv ist; denn hierdurch unterscheidet sich das optische Verhalten des Flussspathes bei der Deformation wesentlich von demjenigen eines isotropen Körpers, für welchen

$a_{44} = (a_{11} - a_{12})/2$, also negativ und dem absoluten Betrage nach viel grösser sein müsste, als der für a_{44} gefundene Werth. Die Molecüle des Flussspathes müssen demnach hinsichtlich derjenigen Kräfte, welche sie infolge ihrer gegenseitigen Lagenänderung auf die Aethertheilchen ausüben, starke Polarität besitzen. — Der Umstand, dass $a_{11} - a_{12}$ negativ, a_{44} dagegen positiv ist, bedingt das merkwürdige Verhalten der Prismen II, III und IV, welches die im Vorhergehenden angegebenen Beobachtungsresultate erkennen lassen.[1]) Durch dieses Verhalten (nämlich die von der Druckrichtung stark abweichende Lage der Schwingungsrichtungen bei Prisma III und IV und die grosse Verschiedenheit der relativen Verzögerungen bei verschiedenen Druck- und Beobachtungsrichtungen) erklären sich wohl auch die scheinbar anomalen Erscheinungen, welche Wertheim bei seinen Druckversuchen an Flussspath (wie an Alaun) beobachtet hat; doch lässt sich hierüber nichts Sicheres sagen, da in dem Berichte über die betreffenden Versuche Wertheim's[2]) die Orientirung der comprimirten Prismen nicht angegeben ist. (Vgl. übrigens die Einleitung.)

Vielleicht bietet die Lage der optischen Axen in den Prismen II, III und IV einiges Interesse. Beim Prisma II, wo die Druckrichtung eine Rhombendodekaëdernormale ist, ergibt sich $\omega_y > \omega_x > \omega_z$ und $(\omega_x^2 - \omega_z^2)/(\omega_y^2 - \omega_z^2) = 0{,}349$ $= \cos^2 53^0\, 55'$, folglich ist die Ebene der optischen Axen die zur Druckrichtung senkrechte yz-Ebene und der Winkel zwischen den optischen Axen um die y-Axe $= 72^0\, 10'$. Dieser Winkel ist nahe gleich demjenigen zwischen zwei benachbarten Octaëdernormalen, folglich stehen die optischen Axen nahezu senkrecht zu den der Druckrichtung parallelen Octaëderflächen; dies würde genau der Fall sein, wenn die Relation $a_{44} s_{44} = -\frac{1}{2}(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})$ bestände. — Lässt man die Druckrichtung, während sie immer einer Würfelfläche, deren Normale die z^0-Axe sei, parallel bleibt, sich von der Dodekaëder-

1) Ferner folgt daraus, dass der Flussspath durch Compression in der Richtung einer Würfelnormale negativ einaxig, durch Compression parallel einer Octaëdernormale aber positiv einaxig wird. Letztere Thatsache fand sich auch durch Beobachtungen an einem besonders dazu hergestellten kleinen Flussspathwürfel annähernd bestätigt.

2) Wertheim, Compt. rend. **33.** p. 576. 1851; **35.** p. 276. 1852.

normale gegen eine Würfelnormale hin bewegen, also den früher mit α bezeichneten Winkel von 45° bis 0 abnehmen, so dreht sich die Ebene der optischen Axen um die z^0-Axe, welche immer die zweite Mittellinie bleibt, um 45° in der entgegengesetzten Richtung; zugleich nimmt der Axenwinkel beständig ab, sodass für $\alpha = 0$ die beiden optischen Axen mit der Druckrichtung zusammenfallen. Beispielsweise ergibt sich für das Prisma III, bei dem $\alpha = 22^1/_2{}^0$ ist, $2\Omega = 40^0 50'$ und die Neigung der Axenebene gegen die Druckrichtung $= 35^0 22'$. — Bei Prisma IV ist die Ebene der optischen Axen || der Druckrichtung (und zwar parallel einer Dodekaëderfläche); die eine optische Axe ist nahezu senkrecht zu der Octaëderfläche, in welcher die Druckrichtung liegt, und der Axenwinkel 2Ω ist, wie bei Prisma II, ungefähr gleich dem Octaëderkantenwinkel (— wobei aber die zweite optische Axe keine krystallographisch ausgezeichnete Richtung ist —); diese eigenthümliche Lage der optischen Axen würde wieder in Strenge eintreten, wenn $a_{44}s_{44} = -\frac{1}{2}(a_{11}-a_{12})(s_{11}-s_{12})$ wäre.

Hervorzuheben ist noch die Erscheinung, dass durch eine Compression in der Richtung einer Würfelnormale die extraordinäre Welle beschleunigt wird, während die ordinäre in normaler Weise eine Verzögerung erleidet; für Prisma I ergibt sich nämlich $(\omega^{0^2} - \omega_y^2)/pv^2 = -0{,}29 \, . \, 10^{-8}$. Wenn der Druck parallel einer Dodekaëdernormale ausgeübt wird, so werden alle Lichtgeschwindigkeiten verkleinert; demnach muss es zwischen der Würfel- und der Dodekaëdernormale eine bestimmte Druckrichtung geben, für welche die Compression auf ω_y gar keinen Einfluss hat, also $\omega_y = \omega^0$ wird. Der Winkel $\overline{\alpha}$, welchen diese Richtung mit der Würfelnormale bildet, bestimmt sich aus der Gleichung:

$$\cos^2 2\overline{\alpha} = \frac{[(a_{11} - a_{12})(s_{11} + s_{12}) + 2a_{12}(s_{11} + 2s_{12})]^2 - [a_{44}s_{44}]^2}{[(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})]^2 - [a_{44}s_{44}]^2};$$

man findet aus derselben $\overline{\alpha} = 33^1/_2{}^0$.

Aenderung der Lichtgeschwindigkeit im Flussspath mit der Temperatur. Nimmt man an, dass die thermische Dilatation ebenso wirke, wie die gleich grosse mechanische, so muss die Aenderung der Lichtgeschwindigkeit durch eine Erwärmung von 1° gegeben sein durch die Gleichung:

$$\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{v^2} = -\frac{a_{11} + 2a_{12}}{v^2}\gamma,$$

wo γ den linearen thermischen Ausdehnungscoëfficient bezeichnet; nach Benoit ist $\gamma = 1{,}796 . 10^{-5}$. Aus dieser Gleichung ergibt sich, wenn man die oben bestimmten Werthe von a_{11} und a_{12} einsetzt, und wenn n den Brechungscoëfficient, t die Temperatur bezeichnet:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0^3}{2} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{v^2} = -1{,}35 . 10^{-5}.$$

Hr. Dufet fand durch directe Beobachtungen[1]):

$$\frac{dn}{dt} = -1{,}34 . 10^{-5}.$$

Demnach erweist sich für Flussspath im Gegensatz zum Quarz die obige Annahme als zutreffend.

Anmerkung. Das im Vorhergehenden erörterte eigenthümliche optische Verhalten des Flussspathes bei einseitigem Drucke lässt es wohl wünschenswerth erscheinen, auch andere reguläre Krystalle in dieser Hinsicht zu untersuchen. Vorläufige Versuche mit Steinsalz und Sylvin zeigten, dass sich ersteres in der erwähnten Beziehung nicht sehr auffallend anders wie ein isotroper Körper zu verhalten scheint, während beim Sylvin ebenso merkwürdige Erscheinungen auftreten, wie beim Flussspath, von welchem er sich aber dadurch unterscheidet, dass für ihn $(a_{11} - a_{12})(s_{11} - s_{12})$ positiv und $a_{44} s_{44}$ negativ ist. Da hiernach Flussspath, Steinsalz und Sylvin in Bezug auf das optische Verhalten bei der Compression gewissermaassen drei verschiedene Typen regulärer Krystalle repräsentiren, so habe ich mit einer eingehenderen Untersuchung der beiden letztgenannten Substanzen begonnen und hoffe deren Resultate demnächst mittheilen zu können.

Anhang. Bemerkungen über das optische Verhalten des comprimirten Glases.

Bevor ich die Beobachtungen am Quarz und Flussspath begann, habe ich zur Uebung solche an Spiegelglas angestellt, deren Resultate ich hier noch mittheilen möchte.

---

1) Dufet, Bull. de la Soc. Min. de Franc. 8. p. 257. 1885.

Die Neumann'schen Formeln lauten, wenn die Druckrichtung zur z-Axe, die Richtung der Wellennormale zur y-Axe gewählt und ω_x, ω_z, ω^0 statt A, C, G geschrieben wird:

$$\omega_x = \omega^0 + q x_x + p(y_y + z_z), \qquad \omega_z = \omega^0 + q z_z + p(x_x + y_y);$$

es ist: $$a_{11} = 2p\omega^0 = \frac{2}{n^2}\frac{p}{\omega^0}\cdot v^2, \qquad a_{12} = 2q\omega^0 = \frac{2}{n^2}\frac{q}{\omega^0}\cdot v^2.$$

Für die zu beobachtenden absoluten Verzögerungen δ_x und δ_z gelten hiernach die Ausdrücke:

$$\delta_x = \frac{D^0}{\lambda}\left\{(n-1)x_x - n\left[\frac{q}{\omega^0}x_x + \frac{p}{\omega^0}(y_y + z_z)\right]\right\},$$

$$\delta_z = \frac{D^0}{\lambda}\left\{(n-1)x_x - n\left[\frac{q}{\omega^0}z_z + \frac{p}{\omega^0}(x_x + y_y)\right]\right\},$$

oder, da

$$z_z = -\frac{P}{BD}\frac{1}{E}, \qquad x_x = y_y = +\frac{\nu}{E}\frac{P}{BD}$$

ist, wenn E den Dehnungswiderstand, ν das Verhältniss der Quercontraction zur Längsdilatation bezeichnet,

$$(102) \qquad \begin{cases} \delta_x = \dfrac{nP}{\lambda BE}\left\{\nu\left(1 - \dfrac{1}{n} - \dfrac{q}{\omega^0}\right) + (1-\nu)\dfrac{p}{\omega^0}\right\}, \\[2ex] \delta_z = \dfrac{nP}{\lambda BE}\left\{\nu\left(1 - \dfrac{1}{n} - 2\dfrac{p}{\omega^0}\right) + \dfrac{q}{\omega^0}\right\}; \end{cases}$$

ferner: $$\overline{\Delta} = \frac{B}{P}(\delta_x - \delta_z) = \frac{n}{\lambda E}(1+\nu)\frac{p-q}{\omega^0}.$$

An einer Platte von der Breite $B = 5{,}10$ mm wurden bei der Belastung $Q = 7550$ folgende absolute Verzögerungen beobachtet.

	L. Rd.	M.	R. Rd.		L. Rd.	M.	R. Rd.
δ_x'	7,16 (7,07—7,28)	6,26 (6,20—6,37)	6,02 (5,77—6,19)	δ_z'	3,27 (3,14—3,40)	2,94 (2,86—3,06)	2,95 (2,77—3,13)
a	12,23	12,42	12,74	a	12,31	12,52	12,42
δ_x	0,583	0,503	0,469	δ_z	0,263	0,232	0,235

Mittel: $\delta_x = +0{,}518$. $\qquad \delta_z = +0{,}243$.

$$\delta_x : \delta_z = 2{,}13.$$

Der Brechungscoëfficient war $= 1{,}5188$ gefunden (für Na-Licht).

Um hieraus p und q berechnen zu können, müsste man die Elasticitätsconstanten E und ν kennen; diese waren aber für die untersuchte Glassorte nicht bestimmt worden, und die nachstehenden Resultate haben daher wenig Werth. Hr. Voigt[1]) hat für „grünes Guinand'sches Glas" $E = 6\,480\,000$, $\nu = 0{,}21$ und für „weisses rheinisches Spiegelglas" $E = 7\,358\,000$, $\nu = 0{,}2085$ gefunden. Je nachdem die ersteren oder die letzteren Werthe benutzt werden, folgen aus obigem Verhältnisse $\delta_x : \delta_z = 2{,}13$ in Verbindung mit dem aus einer Reihe von Compensatormessungen abgeleiteten Werthe $\overline{\Delta} = 0{,}428 \,.\, 10^{-4}$ nachstehende Werthe von p/ω^0 und q/ω^0, resp. a_{11}/v^2 und a_{12}/v^2:

$$1.\quad \frac{p}{\omega^0} = +0{,}194, \quad \frac{q}{\omega^0} = +0{,}105; \quad \frac{a_{12}}{v^2} = 0{,}168, \quad \frac{a_{11}}{v^2} = 0{,}091;$$

$$2.\quad \frac{p}{\omega^0} = +0{,}235, \quad \frac{q}{\omega^0} = +0{,}134; \quad \frac{a_{12}}{v^2} = 0{,}204, \quad \frac{a_{11}}{v^2} = 0{,}116.$$

Hiernach liegt für die untersuchte Glassorte $(p - q)/\omega^0$ wahrscheinlich zwischen den Grenzen $+0{,}089$ und $+0{,}101$, oder $(p - q)/\omega^2$ zwischen 0,135 und 0,153; dieses Resultat weicht nicht sehr erheblich von den Resultaten Neumann's und Mach's ab, welche $(p - q)/G^2 = +0{,}126$, resp. $+0{,}134$ fanden. Dass sowohl Neumann als Mach aus ihren Beobachtungen negative Werthe von p und q abgeleitet haben, beruht, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, auf Fehlern bei der Berechnung; das Verhältniss $\delta_x : \delta_z$ haben beide nahe $= 2$ gefunden, in annähernder Uebereinstimmung mit meinem Resultate. Neumann's Irrthum besteht in einer unrichtigen Berücksichtigung der Dickenänderung des Glasstreifens bei der Biegung; er setzte nämlich die von der Dickenzunahme $d'' - d'$ herrührende Verzögerung $= [(d'' - d')/\lambda] \,.\, n$, während sie $= [(d'' - d')/\lambda](n - 1)$ ist. Die Gleichung (a) in § 4 der Neumann'schen Abhandlung[2]) muss demgemäss heissen:

$$\Delta = \frac{\varepsilon}{\lambda}\,\nu\left\{\frac{d'}{\nu'} - \frac{d''}{\nu''} + \frac{d'' - d'}{\nu'}\right\} \quad \text{statt:} \quad \Delta = \frac{\varepsilon}{\lambda}\,\nu\left\{\frac{d'}{\nu'} - \frac{d''}{\nu''}\right\},$$

und die erste Gleichung auf p. 58 wird:

$$\left(\frac{\Delta'}{\Delta''} - 1\right)(1 - G) = \left(3 + 2\frac{\Delta'}{\Delta''}\right)\frac{p}{G} - \left(1 + 4\frac{\Delta'}{\Delta''}\right)\frac{q}{G}\,.$$

1) W. Voigt, Wied. Ann. 15. p. 497. 1882.

2) Neumann, Abhandl. d. Berl. Acad. von 1841, Th. II.

Aus den von Neumann beobachteten Werthen:

$$\frac{\varDelta'}{\varDelta''} = 2, \qquad \frac{p-q}{G} = +\,0{,}082, \qquad G = 0{,}654$$

ergibt sich dann:

$$\frac{p}{G} = +\,0{,}196, \qquad \frac{r}{G} = +\,0{,}114,$$

welche Werthe zwischen den Grenzen liegen, welche ich oben für die von mir untersuchte Glassorte angegeben habe. Die Aenderung der Lichtgeschwindigkeit im Glase durch allseitig gleichen Druck ist hiernach gegeben durch:

$$A = B = C = G'(1 - 0{,}169\,\delta)$$

statt durch: $A = B = C = G'(1 + 0{,}158\,\delta)$,

wo δ die cubische Compression bedeutet; es findet also eine Verkleinerung der Lichtgeschwindigkeit statt.[1]) Die im Vorhergehenden angegebenen aus den Beobachtungen Neumann's berechneten Werthe von p/G und q/G sind übrigens auch wegen der willkürlichen Annahme über die Elasticitätsconstanten unsicher. In der Arbeit von Hrn. Mach über die Lichtgeschwindigkeit im comprimirten Glase[2]) ist die Dickenänderung richtig in Rechnung gezogen, und auch die Grössen h und v sind noch richtig berechnet. Zufolge der Definition dieser Grössen müssen aber die Gleichungen p. 22 unten heissen:

$$\frac{1}{n+v} = Ca, \quad \frac{1}{n+h} = Cb \quad \text{statt:} \quad \frac{1}{n-v} = Ca, \quad \frac{1}{n-h} = Cb;$$

ferner folgt aus diesen letzteren Gleichungen und den Definitionsgleichungen:

$$Ca = G + p\alpha + q\beta + p\gamma, \qquad Cb = G + q\alpha + p\beta + p\gamma,$$

in welchen $\beta = \gamma = -\frac{1}{4}\alpha$ gesetzt wird, nicht:

$$np = -\frac{2}{5\alpha}\,\frac{3h - 2v}{n}, \qquad nq = -\frac{2}{5\alpha}\,\frac{h + 4v}{n},$$

wie in Hrn. Mach's Abhandlung steht, sondern:

$$np = +\frac{2}{5\alpha}\,\frac{h + 4v}{n}, \qquad nq = +\frac{2}{5\alpha}\,\frac{3h + 2v}{n}.$$

Wenn man die Formeln $Ca = 1/(n - v)$, $Cb = 1/(n - h)$ in der angegebenen Weise berichtigt, wird also:

---

1) Vgl. l. c. p. 59.

2) M[illegible] Optisch-akustische Versuche, Prag 1873.

$$np = -\frac{2}{5\alpha}\frac{h+4v}{n}, \qquad nq = -\frac{2}{5\alpha}\frac{3h+2v}{n};$$

hierin sind v und h nach der Definition p. 21 die Zunahmen der Brechungscoëfficienten bei der Compression, es ist also α negativ zu nehmen, wenn für h und v die beobachteten positiven Werthe eingesetzt werden. Man erhält dann:

$$np = +0{,}216, \qquad nq = +0{,}132,$$

während Hr. Mach angibt: $np = -0{,}132$, $nq = -0{,}216$. Bei der Berechnung von h und v hat Hr. Mach den von ihm selbst (durch Beobachtungen in Wasser) bestimmten Werth $\sigma/\alpha = -\nu = -0{,}239$ benutzt, nachher aber in den Gleichungen Ca und Cb $\sigma/\alpha = -\frac{1}{4}$ gesetzt. Um consequent zu sein, muss man überall den Werth $-0{,}239$ benutzen; dann erhält man:

$$np = \frac{p}{\omega^0} = +0{,}208, \qquad nq = \frac{q}{\omega^0} = +0{,}123,$$

welche Werthe ebenfalls zwischen jenen Grenzwerthen liegen, welche ich oben aus meinen Beobachtungen abgeleitet habe. Uebrigens hat Hr. Mach an einer Stelle seiner Abhandlung ausdrücklich hervorgehoben, dass durch Dehnung des Glases beide Brechungscoëfficienten verkleinert würden, während seine Endresultate das Gegentheil enthalten.

Schliesslich mögen mir noch einige Bemerkungen über die kürzlich von Hrn. Kerr veröffentlichte Abhandlung über die Doppelbrechung des gepressten Glases[1]) gestattet sein. Hr. Kerr verweist in der Einleitung hinsichtlich einer Kritik der Neumann'schen Theorie auf Verdet's „Optique physique", worin jene Theorie nur wegen des von Neumann benutzten Werthes $\nu = \frac{1}{4}$ verworfen wird, und sagt dann, er müsse von seinem experimentellen Standpunkte aus bemerken, dass Neumann's Schlüsse den Thatsachen widersprechen. Was Hr. Kerr hiermit meint, ist nicht recht ersichtlich; vermuthlich bezieht sich seine Bemerkung nur auf die numerischen Endresultate Neumann's. — Hr. Kerr hat die absoluten Verzögerungen der beiden sich senkrecht zur Druckrichtung fortpflanzenden Wellen mittelst des Jamin'schen Compensators gemessen und sich dabei zur Hervorbringung der Interferenzstreifen einer meines Wissens vorher noch nicht angewendeten

1) Kerr, Phil. Mag. **26.** Octoberheft. 1883.

Methode bedient. Er hat, wie Neumann und Mach, gefunden, dass bei der Beobachtung in Luft die Verschiebung derjenigen Interferenzstreifen, welche von der parallel der Druckrichtung polarisirten Welle herrühren, doppelt so gross ist, als diejenige des anderen Interferenzstreifensystemes. Die Dickenänderung wurde durch Beobachtungen in Wasser eliminirt. Hr. Kerr gelangt zu dem Resultate, dass die Geschwindigkeit der parallel der Druckrichtung polarisirten Welle durch die Compression verkleinert, diejenige der senkrecht dazu polarisirten Welle aber gar nicht geändert wurde. Aus diesem Resultate folgt, wenn man die Neumann'sche Theorie annimmt, die Relation $q/\omega = 2\nu . p/\omega$, welche für das von Hrn. Mach untersuchte Glas nicht besteht. Eine numerische Berechnung von p und q gestatten die von Hrn. Kerr mitgetheilten Beobachtungsresultate nicht, weil die Dimensionen der benutzten Glasprismen nicht genau genug angegeben sind; man kann aber infolge der obigen Relation p und q durch n und ν ausdrücken und erhält:

$$\frac{p}{\omega} = \frac{\nu(n-1)}{n(1-\nu-2\nu^2)}, \qquad \frac{q}{\omega} = \frac{2\nu^2(n-1)}{n(1-\nu-2\nu^2)}.$$

Setzt man $n = 1{,}53$, $\nu = 0{,}25$, so wird $p/\omega = +\,0{,}138$, $q/\omega = +\,0{,}069$. Um Werthe zu erhalten, welche mit den aus Neumann's, Mach's und meinen Beobachtungen berechneten einigermaassen übereinstimmen, müsste man für ν einen sehr grossen Werth, etwa 0,3, annehmen; für $\nu = 0{,}3$ wird z. B. $p/\omega = 0{,}200$, $q/\omega = 0{,}120$. Uebrigens ist es ja auch wahrscheinlich, dass p und q für verschiedene Glassorten in ähnlichem oder noch stärkerem Grade variiren, wie z. B. die Elasticitätsconstanten, um so mehr, da nach den Beobachtungen von Fizeau[1]) und den neueren von Hrn. Müller[2]) die Aenderung des Brechungscoëfficienten mit der Temperatur bei verschiedenen Glassorten sehr verschieden ist.

1) Fizeau, Ann. de chim. et de phys. (3) **66.** p. 429.

2) Müller, Publik. des astrophys. Observ. zu Potsdam, 1885. **4.** p. 151.

III. *Ueber die Fortleitung electrischer Wellen durch Drähte; von H. Hertz.*

(Hierzu Taf. V Fig. 1—2.)

Fliesst ein unveränderlicher electrischer Strom in einem cylindrischen Drahte, so erfüllt er jeden Theil des Querschnittes mit gleicher Stärke. Ist aber der Strom veränderlich, so bewirkt die Selbstinduction eine Abweichung von dieser einfachsten Vertheilung. Denn da die mittleren Theile des Drahtes von allen übrigen im Mittel weniger entfernt sind, als die Theile des Randes, so stellt sich die Induction den Veränderungen des Stromes in der Mitte des Drahtes stärker entgegen als am Rande, und infolge hiervon wird die Strömung die Randgebiete bevorzugen. Wenn der Strom seine Richtung einige hundertmal in der Secunde wechselt, kann die Abweichung von der normalen Vertheilung schon nicht mehr unmerklich sein; diese Abweichung wächst schnell mit der Zahl der Stromwechsel, und wenn gar die Strömung ihre Richtung viele Millionen mal in der Secunde wechselt, so muss nach der Theorie fast das ganze Innere des Drahtes stromfrei erscheinen und die Strömung sich auf die nächste Umgebung der Grenze beschränken. In solchen äussersten Fällen ist nun offenbar die vorgetragene Auffassung des Vorgangs nicht ohne physikalische Schwierigkeiten und es treten die Vorzüge einer anderen Auffassung der Sache hervor, welche wohl zuerst von den Herren O. Heaviside[1]) und J. H. Poynting[2]) als die richtige Interpretation der auf diesen Fall angewendeten Maxwell'schen Gleichungen gegeben worden ist. Nach dieser Auffassung pflanzt sich die electrische Kraft, welche den Strom bedingt, überhaupt nicht in dem Drahte selber fort, sondern tritt unter allen Umständen von aussen her in den Draht ein und breitet sich in dem Metall verhältnissmässig langsam und nach ähnlichen Gesetzen aus, wie Temperaturänderungen in einem wärme-

---

1) O. Heaviside, Electrician, Januar 1885; Phil. Mag. 25. p. 153. 1888.

2) J. H. Poynting, Phil. Trans. 2. p. 277. 1885.

leitenden Körper. Es wird also, wenn die Kräfte in der Umgebung des Drahtes die Richtung beständig ändern, die Wirkung dieser Kräfte sich nur auf eine sehr kleine Tiefe in das Metall hinein erstrecken; je langsamer die Schwankungen werden, desto tiefer wird die Wirkung eindringen, und wenn endlich die Aenderungen unendlich langsam erfolgen, hat die Kraft Zeit, das ganze Innere des Drahtes mit gleichmässiger Stärke zu füllen.

Wie wir nun auch immer das Ergebniss der Theorie auffassen wollen, eine wichtige Frage ist, ob es mit der Wirklichkeit übereinstimme. Da ich in den Versuchen, welche ich über die Ausbreitung der electrischen Kraft anstellte, electrische Wellen in Drähten benutzte, welche von ausserordentlich kurzer Periode waren, so lag es nahe, an diesen die Richtigkeit der gezogenen Folgerungen zu prüfen. In der That fand sich die Theorie bestätigt durch die Versuche, welche jetzt beschrieben werden sollen, und man wird finden, dass diese wenigen Versuche genügen, um die Auffassung der Herren Heaviside und Poynting im höchsten Grade nahezulegen. Verwandte Versuche mit verwandten Ergebnissen, aber mit ganz anderen Hülfsmitteln, sind schon von Hrn. O. J. Lodge[1]) angestellt worden, hauptsächlich im Interesse der Theorie der Blitzableiter. Bis zu welchem Punkt die Folgerungen zutreffend sind, welche von Hrn. Lodge in dieser Richtung aus seinen Versuchen gezogen wurden, dürfte in erster Reihe von der Geschwindigkeit abhängen, mit welcher im Blitze thatsächlich die Aenderungen der electrischen Zustände erfolgen.

Die Apparate und Methoden, welche hier erwähnt werden, sind dieselben, welche ich in früheren Arbeiten[2]) ausführlich beschrieben habe. Die benutzten Wellen waren solche, welche in Drähten einen Abstand der Knoten von nahezu 3 m hatten.

1. Wirkt ein primärer Leiter durch den Luftraum hindurch auf einen secundären Leiter, so wird man nicht

1) O. J. Lodge, Journ. of the Soc. of Arts. May 1888; Phil. Mag. 26. p. 217. 1888.

2) H. Hertz, Wied. Ann. 34. p. 551. 1888.

zweifeln, dass die Wirkung in den letzteren von aussen her eindringt. Denn es kann als feststehend angesehen werden, dass die Wirkung sich im Luftraume von Punkt zu Punkt fortpflanzt, dieselbe wird also zuerst die äusseren Grenzen des Leiters treffen müssen, ehe sie auf das Innere zu wirken vermag. Nun erweist sich aber eine geschlossene Metallhülle als völlig undurchlässig für die Wirkung. Stellen wir den secundären Leiter in so günstiger Stellung neben dem Leiter auf, dass wir Funken von 5—6 mm Länge erhalten, und umgeben ihn nun mit einem geschlossenen Kasten aus Zinkblech, so lassen sich nicht mehr die geringsten Funken wahrnehmen. Ebenso verschwinden die Funken, wenn wir den primären Leiter vollständig mit einem metallischen Kasten umgeben. Bei relativ langsamen Stromschwankungen wird bekanntlich die Integralkraft der Induction durch eine metallische Schutzhülle überhaupt nicht beeinträchtigt. Hierin liegt für den ersten Anblick ein Widerspruch mit den gegenwärtigen Erfahrungen. Doch ist derselbe nur ein scheinbarer und löst sich durch Betrachtung der zeitlichen Verhältnisse. In ähnlicher Weise schützt eine die Wärme schlecht leitende Hülle ihr Inneres vollständig gegen schnelle Schwankungen der äusseren Temperatur, weniger gegen langsame Schwankungen, und gar nicht gegen eine dauernde Erhöhung oder Erniedrigung derselben. Je dünner die Hülle, je schnelleren Schwankungen gestattet sie eine Einwirkung auf das Innere. Auch in unserem Falle muss offenbar die electrische Wirkung in das Innere eindringen, wenn wir nur die Stärke des Metalles hinreichend verringern. Doch gelang es mir nicht, auf einfache Weise die erforderliche Dünne zu erreichen; ein mit Stanniol überzogener Kasten schützte noch vollständig, und ebenso ein Kasten aus Goldpapier, wenn nur Sorge getragen war, dass die Ränder der einzelnen Papiere sich wirklich leitend berührten. Hierbei war die Dicke des leitenden Metalls kaum auf $^1/_{20}$ mm zu schätzen. Ich zog nun die schützende Hülle so eng wie möglich um den secundären Leiter zusammen. Zu dem Ende wurde seine Funkenstrecke auf etwa 20 mm erweitert und, um gleichwohl electrische Bewegungen in ihm wahrnehmen zu können, eine Hülfsfunkenstrecke gerade gegenüber der gewöhnlich benutzten

angebracht. Die Funken in dieser waren dann zwar nicht so lang wie in der eigentlichen Funkenstrecke, da nun die Wirkung der Resonanz wegfiel, sie waren aber immer noch recht lebhaft. Nach dieser Vorbereitung wurde der Leiter vollständig umgeben mit einer möglichst dünnen röhrenförmigen leitenden Hülle, welche ihn nicht berührte, ihm aber so nahe als möglich war, und in der Nähe der Hülfsfunkenstrecke, um dieselbe benutzen zu können, durch ein Drahtnetz gebildet wurde. Zwischen den Polen dieser Hülle traten ebenso lebhafte Funken auf, wie vorher in dem secundären Leiter selbst, in dem eingeschlossenen Leiter aber liess sich nicht die geringste electrische Bewegung erkennen. Es schadet dem Erfolge auch nicht, wenn die Hülle den Leiter in einzelnen Punkten berührt; die Isolirung beider voneinander ist nicht nöthig, um den Versuch gelingen zu lassen, sondern um ihm seine Beweiskraft zu geben. Offenbar können wir in der Vorstellung die Hülle noch enger um den Leiter zusammenziehen, als es in der Ausführung möglich ist, ja wir können sie mit der äussersten Schicht desselben zusammenfallen lassen. Obgleich also die electrischen Erregungen an der Oberfläche unseres Leiters so kräftig sind, dass sie Funken von 5—6 mm ergeben, herrscht doch schon etwa $^1/_{20}$ mm unterhalb der Oberfläche so vollkommene Ruhe, dass es nicht möglich ist, die kleinsten Funken zu erhalten. Es wird uns so die Vermuthung nahe gelegt, dass das, was wir inducirte Strömung in dem secundären Leiter nennen, ein Vorgang sei, welcher sich im wesentlichen in seiner Umgebung abspielt, sein Inneres aber kaum in Mitleidenschaft zieht.

2. Man könnte zugeben, dass sich dieses also verhalte, wenn die electrische Erregung durch den nichtleitenden Raum zugeführt werde, aber behaupten, dass es eine andere Sache sei, wenn sich dieselbe, wie man zu sagen pflegt, in einem Leiter fortgepflanzt habe. Stellen wir neben die eine Endplatte unseres primären Leiters eine leitende Platte, und befestigen wir an dieselbe einen langen geraden Draht; wir haben in den früheren Versuchen bereits gesehen, wie sich mit Hülfe dieses Drahtes die Wirkung der primären Schwingung auf grosse Entfernungen fortleiten lässt. Die gewöhnliche

Anschauung ist, dass dabei eine Welle im Drahte fortschreite. Wir wollen aber zu zeigen versuchen, dass sich alle Aenderungen auf den äusseren Raum und die Oberfläche beschränken, und dass das Innere des Drahtes von der vorübergehenden Welle nichts weiss. Ich stellte zuerst Versuche in der folgenden Weise an. Aus der Drahtleitung wurde ein Stück von 4 m Länge entfernt und ersetzt durch zwei Streifen von Zinkblech von 4 m Länge und 10 cm Breite, welche flach auf einander gelegt, und deren sich berührende Enden fest miteinander verbunden wurden. Zwischen die Streifen längs der Mittellinie derselben und also von ihrem Metall fast völlig umgeben, wurde auf die ganze Länge von 4 m ein mit Guttapercha überzogener Kupferdraht gelegt. Es war für die Versuche gleichgültig, ob die äusseren Enden dieses Drahtes mit den Streifen leitend verbunden oder von diesen isolirt waren, doch waren meistens die Enden mit den Zinkstreifen verlöthet. Der Kupferdraht war in der Mitte durchschnitten, und seine Enden führten, umeinander gewunden, aus dem Zwischenraum der Streifen heraus zu einer feinen Funkenstrecke, welche erkennen lassen sollte, ob in dem Draht eine electrische Bewegung stattfinde. Wurden durch die ganze Vorrichtung möglichst kräftige Wellen geleitet, so war gleichwohl in der Funkenstrecke nicht die geringste Wirkung wahrzunehmen. Wurde darauf aber der Kupferdraht an irgend einer Stelle auf eine Strecke von einigen Decimetern soweit hervorgezerrt, dass er nur ein wenig aus dem Zwischenraum der Streifen heraussah, so traten sofort Funken auf. Je weiter und auf eine je längere Strecke hin der Kupferdraht über den Rand der Zinkstreifen hin vorsprang, desto lebhafter waren die Funken. Es trugen also nicht die ungünstigen Widerstandsverhältnisse die Schuld, dass wir vorher keine Funken hatten, denn diese Verhältnisse haben sich nicht geändert, sondern es war vorher der Draht im Inneren der leitenden Masse dem von aussen kommenden Einflusse entzogen. Auch haben wir nur nöthig, den vorspringenden Theil des Drahtes mit ein wenig Stanniol zu umhüllen, welches mit dem Zinkstreifen in leitender Verbindung steht, um die Funken sofort wieder aufzuheben. Wir haben dadurch den Kupferdraht in das Innere des

Leiters zurückgebracht. Führen wir um das aus dem Zwischenraum hervorstehende Stück des Guttaperchadrahtes einen anderen Draht in etwas grösserem Bogen herum, so werden die Funken ebenfalls vermindert, der zweite Draht fängt dem ersteren gewissermassen die Einwirkung von aussen ab. Ja, man kann sagen, dass in ähnlicher Weise der Rand des Zinkstreifens selber der Mitte des Streifens die Induction abfängt. Denn entfernen wir jetzt den einen der Streifen und lassen den Guttaperchadraht einfach auf dem anderen aufliegen, so nehmen wir zwar stets Funken in dem Drahte wahr, dieselben sind aber äusserst schwach in der Mitte des Streifens, viel kräftiger in der Nachbarschaft des Randes. Wie bei der Vertheilung durch electrostatische Influenz die Electricität sich vorzugsweise an dem scharfen Rande des Streifens anhäufen würde, so scheint sich hier die Strömung vorzugsweise längs des Randes zu bewegen. Hier wie dort kann man sagen, dass die äusseren Theile die inneren vor dem von aussen kommenden Einfluss schützen.

Etwas reinlichere Versuche mit gleicher Beweiskraft sind die folgenden. Ich schaltete in die wellenführende Leitung einen sehr dicken Kupferdraht von 1,5 m Länge ein, dessen Enden zwei kreisförmige metallene Scheiben von 15 cm Durchmesser trugen. Der Draht ging durch die Mittelpunkte der Scheiben, die Ebene der Scheiben stand senkrecht auf dem Drahte, jede der Scheiben trug an ihrem Rande 24 Löcher in gleichen Abständen. In den Draht wurde eine Funkenstrecke eingeschaltet. Wenn die Wellen den Draht durchliefen, erregten sie Funken bis zu 6 mm Länge. Nun wurde zwischen zwei correspondirenden Löchern der Scheiben ein dünner Kupferdraht ausgespannt. Dadurch sank die Länge der Funken auf 3,2 mm. Es änderte übrigens nichts, wenn statt des dünnen Drahtes ein dicker, oder wenn statt des einen Drahtes ihrer vierundzwanzig genommen wurden, sobald dieselben unmittelbar nebeneinander durch dieselben beiden Löcher gezogen wurden. Anders aber war es, wenn die Drähte auf den Rand der Scheiben vertheilt wurden. Wurde dem ersten Draht gegenüber ein zweiter eingefügt, so sank die Funkenlänge auf 1,2 mm. Wurden zwei weitere Drähte in den mittleren Lagen hinzu-

gethan, so ging die Funkenlänge auf 0,5 mm zurück; die Einschaltung weiterer vier Drähte in die Mittellagen liess kaum Funken von 0,1 mm bestehen; nach Einschaltung aller 24 Drähte in gleichen Abständen waren durchaus keine Funken mehr im Inneren wahrzunehmen. Der Widerstand des inneren Drahtes war gleichwohl viel kleiner, als der aller äusseren Drähte zusammen genommen, auch haben wir noch besonders gezeigt, dass es auf diesen Widerstand nicht ankommt. Stellen wir neben der entstandenen Drahtröhre als Nebenschluss eine Leitung her, welche der im Inneren der Röhre befindlichen Leitung vollkommen gleich ist, so haben wir in ersterer lebhafte Funken, in letzterer durchaus keine. Erstere ist ungeschützt, letztere geschützt durch das Drahtrohr. Wir haben hier ein electrodynamisches Analogon zu dem electrostatischen Versuch, welcher unter dem Namen des electrischen Vogelbauers bekannt ist. Ich änderte nunmehr den Versuch in der Weise ab, welche durch die Fig. 1 erläutert wird. Die beiden Scheiben wurden so nahe zusammengerückt, dass sie mit den zwischen ihnen gespannten Drähten einen zur Aufnahme des Funkenmikrometers eben noch genügenden Drahtkäfig A bildeten. Die eine Scheibe α blieb mit dem Mitteldrahte leitend verbunden, die andere β wurde durch einen ringförmigen Einschnitt von ihm isolirt und dafür mit einem leitenden Rohre γ verbunden, welches, von dem Mitteldraht isolirt, denselben auf eine Strecke von 1,5 m hin vollständig umgab. Das freie Ende des Rohres δ wurde dann mit dem Mitteldrahte leitend verbunden. Es befindet sich nunmehr wieder der Draht mit seiner Funkenstrecke im metallisch geschützten Raume, und es erscheint nach dem vorigen nur selbstverständlich, dass sich in dem Drahte nicht die geringste electrische Bewegung zu erkennen gibt, man mag nun die Wellen in dem einen oder in dem anderen Sinne durch die Vorrichtung leiten. Insofern also bietet diese Anordnung nichts Neues, sie hat aber vor der vorigen den Vorzug, dass wir das schützende Metallrohr γ durch Röhren von immer geringerer Wandstärke ersetzen können, um zu untersuchen, welche Wandstärke noch genügt, den Einfluss von aussen abzuhalten. Sehr dünne Messingröhren, Röhren von Stanniol und Röhren von unechtem

Schaumgold erwiesen sich noch als vollkommen schützend. Nun nahm ich Glasröhren, welche auf chemischem Wege versilbert worden waren, und da war es allerdings leicht, Röhren von solcher Dünne herzustellen, dass trotz ihres Schutzes lebhafte Funken im Mitteldraht auftraten. Aber es zeigten sich Funken doch nur dann, wenn die Silberschicht schon nicht mehr völlig undurchlässig für Licht und sicherlich dünner als $^1/_{100}$ mm war. Nicht in der Wirklichkeit, aber in der Vorstellung, können wir die Schutzhülle sich mehr und mehr um den Draht zusammenziehen und schliesslich mit seiner Oberfläche zusammenfallen lassen; wir dürfen wohl sicher sein, dass sich hierbei nichts Wesentliches mehr ändern wird. Wenn also die wirklichen Wellen auch noch so lebhaft um den Draht spielen, so ist doch sein Inneres völlig in Ruhe, und die Wirkung der Wellen dringt kaum viel tiefer in das Innere des Drahtes ein, als das Licht, welches von seiner Oberfläche reflectirt wird. Den eigentlichen Sitz dieser Wellen werden wir also auch nicht im Drahte suchen dürfen, sondern eher vermuthen, dass er in seiner Umgebung sich befindet, und statt zu sagen, dass unsere Wellen sich im Drahte fortpflanzen, werden wir besser sagen, dass dieselben an dem Drahte entlang gleiten.

Statt in die Drahtleitung, in welcher wir indirect Wellen erregten, können wir die zuletzt beschriebene Vorrichtung auch in den einen Zweig unseres primären Leiters selbst einschalten. In solchen Versuchen erhielt ich die gleichen Resultate wie in den bisherigen. Auch unsere primäre Schwingung erfolgt also, ohne den Leiter, um welchen sie spielt, anders als in seiner äussersten Oberflächenschicht zu betheiligen[1]), auch ihren Sitz werden wir nicht im Inneren des Leiters suchen dürfen.

An unsere letzten Erfahrungen über die Drahtwellen wollen wir noch eine Bemerkung knüpfen, welche die Ausführung der Versuche betrifft. Wenn unsere Wellen ihren

1) Die Berechnung der Selbstinduction derartiger Leiter unter der Annahme gleichförmiger Stromdichte im Inneren muss also zu ganz unzuverlässigen Resultaten führen. Es ist zu verwundern, dass die unter so fehlerhaften Voraussetzungen gewonnenen Resultate doch annähernd mit der Wirklichkeit übereinzustimmen scheinen.

Sitz in der Umgebung des Drahtes haben, so wird die an einem einzelnen Draht entlang gleitende Welle sich nicht allein durch die Luft, sondern, da ihre Wirkung sich auf grosse Entfernung hin erstreckt, zum Theil auch in den benachbarten Wänden, dem Fussboden u. s. w. fortpflanzen und so zu einer verwickelten Erscheinung werden. Stellen wir aber gegenüber den beiden Polen unseres primären Leiters in genau gleicher Weise zwei Hülfsplatten auf, verbinden mit jeder derselben einen Draht und führen beide Drähte gerade und parallel miteinander auf gleiche Entfernung fort, so macht sich die Wirkung der Wellen nur in der Nähe des Zwischenraums beider Drähte geltend. Die Welle eilt also auch lediglich in dem Zwischenraume der Drähte fort. Wir können also Sorge tragen, dass die Fortpflanzung lediglich durch die Luft oder einen anderen Isolator erfolge, und die Versuche werden bei dieser Anordnung bequemer und reiner. Uebrigens ergeben sich dabei nahezu dieselben Wellenlängen, wie in einzelnen Drähten, sodass auch bei solchen die Wirkung der Störungen nicht erheblich zu sein scheint.

3. Aus dem bisher Vorgetragenen dürfen wir schliessen, dass schnelle electrische Schwingungen völlig unfähig sind, Metallschichten von einiger Dicke zu durchdringen, und dass es daher auf keine Weise möglich ist, mit Hülfe solcher Schwingungen im Inneren geschlossener metallischer Hüllen Funken zu erregen. Sehen wir also durch solche Schwingungen Funken erzeugt im Inneren von Metallhüllen, welche beinahe, aber nicht vollständig geschlossen sind, so werden wir schliessen müssen, dass die electrische Erregung eingedrungen sei durch die vorhandenen Oeffnungen. Diese Auffassung ist auch richtig, aber sie widerspricht in einzelnen Fällen der üblichen Anschauung so vollkommen, dass man sich erst durch besondere Versuche bewegen lässt, die übliche Anschauung zu Gunsten der neuen zu verlassen. Wir wollen einen hervorragenden Fall dieser Art herausgreifen, und indem wir für diesen die Richtigkeit unserer Anschauung zur Gewissheit erheben, dieselbe auch für alle übrigen Fälle wahrscheinlich machen. Wir nehmen wieder die Vorrichtung, welche wir im vorigen Abschnitte beschrieben und in Fig. 1

abgebildet haben, nur unterlassen wir es jetzt, bei δ die schützende Röhre mit dem Mitteldraht in Verbindung zu setzen. Nun leiten wir den Wellenzug in der Richtung von A gegen δ durch die Vorrichtung. Wir erhalten jetzt lebhafte Funken aus A, dieselben sind von ähnlicher Stärke, als hätten wir die Funkenstrecke ohne allen Schutz in die Drahtleitung eingeschaltet. Die Funken werden auch nicht wesentlich kleiner, wenn wir das Rohr γ, ohne sonst etwas zu ändern, bedeutend, etwa auf 4 m verlängern. Nach der üblichen Auffassung wird man sagen: die bei A ankommende electrische Welle durchsetze mit Leichtigkeit die dünne und gut leitende Metallscheibe α, überspringe dann die Funkenstrecke bei A und pflanze sich in dem mittleren Draht fort. Nach unserer Auffassung müssen wir dagegen den Vorgang in folgender Weise schildern. Die bei A ankommende Welle ist durchaus unvermögend, die Metallscheibe zu durchdringen, sie gleitet also an derselben auf die Aussenseite der Vorrichtung über und pflanzt sich längs derselben fort bis zu dem 4 m entfernten Punkte δ. Hier theilt sie sich; ein Theil, welcher uns jetzt nichts angeht, pflanzt sich sogleich an dem geraden Drahte fort, ein anderer aber biegt in das Innere der Röhre ein und läuft hier in dem Luftraume zwischen Röhre und Mitteldraht die 4 m zurück bis zu der Funkenstrecke in A, wo er nunmehr den Funken erregt. Dass unsere Auffassung, obwohl verwickelter, dennoch die richtige ist, beweisen wir durch die folgenden Versuche. Erstens verschwindet jede Spur der Funken in A, sobald wir die Oeffnung bei δ, sei es auch nur durch eine Kapsel von Stanniol, verschliessen. Unsere Wellen haben nur eine Wellenlänge von 3 m, ehe ihre Wirkung bis zum Punkte δ gekommen ist, ist sie bei A schon auf Null zurückgegangen und hat das Zeichen gewechselt. Welchen Einfluss könnte also der entfernte Verschluss bei δ auf den Funken in A hervorbringen, wenn letzterer wirklich sogleich beim Vorübergang der Welle aus der Metallwand hervorbräche? Zweitens verschwinden die Funken, wenn wir den Mitteldraht noch innerhalb des Rohres γ oder in der Oeffnung δ selbst endigen lassen, treten aber auf, wenn wir das Ende des Drahtes auch nur um 20—30 cm aus der Oeffnung hervorragen lassen.

Welchen Einfluss könnte diese unbedeutende Verlängerung des Drahtes auf die Funken in *A* haben, wenn nicht das hervorragende Ende des Drahtes eben das Mittel wäre, durch welches ein Theil der Welle aufgefangen und durch die Oeffnung δ in das Innere eingeführt wird? Wir schalten drittens zwischen *A* und δ in den Mitteldraht eine zweite Funkenstrecke *B* ein, welche wir ganz ebenso mit einem Drahtnetz umgeben, wie *A*. Machen wir den Polabstand in *B* so gross, dass keine Funken mehr übergehen können, so ist es auch nicht mehr möglich, in *A* merkliche Funken zu erhalten. Verhindern wir aber in gleicher Weise den Uebergang der Funken *A*, so hat dies kaum einen Einfluss auf die Funken in *B*. Es ist also der Uebergang in *B* Vorbedingung für den in *A*, nicht aber der Uebergang in *A* Vorbedingung für den in *B*. Die Richtung der Fortpflanzung im Inneren ist also von *B* nach *A*, nicht von *A* nach *B*.

Wir können indessen weitere Beweise beibringen, welche überzeugender sind. Wir wollen verhindern, dass die von δ gegen *A* zurückeilende Welle ihre Energie in der Funkenbildung erschöpfe, indem wir die Funkenstrecke entweder verschwindend klein oder sehr gross machen. In diesem Falle wird die Welle in *A* reflectirt werden und nun wiederum von *A* gegen δ hin fortschreiten. Dabei muss sie aber mit den ankommenden Wellen sich zu stehenden Schwingungen zusammensetzen und Knoten und Bäuche bilden. Gelingt es uns, dieselben nachzuweisen, so werden wir nicht mehr an der Richtigkeit unserer Auffassung zweifeln. Zu diesem Nachweise müssen wir allerdings unserem Apparate etwas andere Dimensionen geben, um electrische Resonatoren in sein Inneres einführen zu können. Ich leitete also den Mitteldraht durch die Axe einer cylindrischen Röhre von 5 m Länge und 30 cm Durchmesser. Dieselbe war nicht aus massivem Metall gefertigt, sondern aus 24 Kupferdrähten hergestellt, welche parallel miteinander längs der Mantelfläche über sieben in gleichen Abständen aufgestellte Kreisringe von starkem Draht ausgespannt waren, wie es Fig. 2 vorstellt. Den zu benutzenden Resonator bildete ich in folgender Weise: Aus Kupferdraht von 1 mm Stärke wurde eine dichte Spirale von 1 cm Durchmesser gerollt, von dieser

wurden etwa 125 Windungen genommen, etwas gereckt und zu einem Kreise von 12 cm Durchmesser gebogen; zwischen die freien Enden wurde eine verstellbare Funkenstrecke eingeschaltet. Besondere Versuche hatten ergeben, dass dieser Kreis mit den 3 m langen Drahtwellen in Resonanz war, und doch war er hinreichend klein von Umfang, um zwischen den Mitteldraht und den Mantel der Röhre eingeführt zu werden. Waren zunächst beide Enden der Röhre offen, und wurde dann der Resonator so in den Zwischenraum gehalten, dass seine Ebene den Mitteldraht aufnahm, und dass seine Funkenstrecke nicht gerade nach innen oder nach aussen gerichtet, sondern dem einen oder dem anderen Ende der Röhre zugewandt war, so waren in ihm lebhafte Funken von $^1/_2$—1 mm Länge vorhanden. Wurden nun beide Enden der Röhre durch vier kreuzweise gespannte, mit der Mittelleitung verbundene Drähte verschlossen, so waren im Innern nicht die kleinsten Funken mehr aufzufinden, ein Beweis, dass das Netzwerk der Röhre für unsere Versuche hinreichend dicht ist. Nunmehr wurde der Verschluss auf der Seite β der Röhre, auf derjenigen nämlich, welche dem Ursprung der Wellen abgekehrt war, entfernt. Unmittelbar neben dem noch vorhandenen Verschluss, also an der Stelle α, welche der Funkenstrecke A unserer früheren Versuche entspricht, waren auch jetzt keine Funken im Resonator wahrzunehmen. Entfernte man sich aber von dieser Stelle gegen β hin, so traten Funken auf, wurden sehr lebhaft in 1,5 m Entfernung von α, nahmen dann wieder ab, erloschen fast völlig in 3 m Entfernung, um dann bis ans Ende der Röhre wieder zu wachsen. Wir finden unsere Vermuthung also bestätigt. Dass wir am geschlossenen Ende einen Knoten finden, ist gerechtfertigt, denn an der metallischen Verbindung zwischen Mitteldraht und Mantel muss die electrische Kraft zwischen beiden nothwendig Null sein. Anders ist es, wenn wir an dieser Stelle unmittelbar neben dem Verschluss die Mittelleitung zerschneiden und eine Lücke von einigen Centimetern einschalten. In diesem Falle wird die Welle mit entgegengesetzter Phase wie vorher reflectirt, und wir haben bei α einen Bauch zu erwarten. In der That finden wir nun hier lebhafte Funken im Resonator; dieselben wer-

den aber schnell kleiner, wenn wir uns gegen β hin von α entfernen, verschwinden fast gänzlich in 1,5 m Abstand, werden wieder lebhaft in 3 m Abstand und lassen wiederum in 4,5 m Abstand, also 0,5 m von dem offenen Ende der Röhre einen zweiten Knoten deutlich erkennen. Die Bäuche und Knoten, welche wir beschrieben haben, liegen in festen Abständen vom geschlossenen Ende und verschieben sich mit diesem, sind übrigens aber gänzlich unabhängig von den Vorgängen ausserhalb des Rohres, z. B. von den hier etwa hervorgerufenen Knoten und Bäuchen. Die Erscheinungen treten auch genau in gleicher Weise auf, wenn wir die Welle in der Richtung vom offenen zum geschlossenen Ende das System durchlaufen lassen; ihr Interesse ist alsdann nur deshalb ein geringeres, weil die Art der Ausbreitung der Welle in diesem Fall weniger von der üblichen Vorstellung abweicht, als in dem Falle, welchen wir näher ins Auge gefasst haben. Lässt man beide Enden des Rohres offen, den Mitteldraht unzertheilt und erzeugt nun in dem ganzen System stehende Wellen mit Knoten und Bäuchen, so findet man stets zu jedem Knoten ausserhalb des Rohres einen correspondirenden Knoten im Innern, ein Beweis, dass die Fortpflanzung innerhalb und ausserhalb wenigstens nahezu mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt.

Ueberblickt man die Versuche, welche wir beschrieben, und die Deutung, welche wir denselben gegeben haben, ferner die Auseinandersetzungen der in der Einleitung genannten Forscher, so muss besonders ein Unterschied der hier vertretenen Auffassung gegen die übliche Anschauung auffallen. In der letzteren erscheinen die Leiter als diejenigen Körper, welche einzig die Fortführung der electrischen Erregung vermitteln; die Nichtleiter als die Körper, welche sich dieser Fortführung entgegenstellen. Nach unserer Auffassung hingegen scheint alle Fortpflanzung der electrischen Erregung durch die Nichtleiter zu geschehen, die Leiter setzen dieser Fortpflanzung einen für schnelle Aenderungen unüberwindlichen Widerstand entgegen. Fast könnte man also geneigt sein, der Behauptung zuzustimmen, dass Leiter und Nichtleiter nach dieser Auffassung ihre Namen vertauschen müssten. Indessen kommt ein solches Paradoxon doch nur dadurch zu Stande,

dass man die Angabe dessen unterschlägt, von dessen Leitung oder Nichtleitung man redet. Unzweifelhaft sind die Metalle Nichtleiter für die electrische Kraft, eben dadurch zwingen sie dieselbe unter gewissen Verhältnissen sich nicht zu zerstreuen, sondern zusammenzubleiben, und werden so Leiter des scheinbaren Ursprungs dieser Kräfte, der Electricität, auf welche sich die übliche Terminologie bezieht.

Karlsruhe, März 1889.

IV. *Beiträge zur Electrochemie und Thermochemie einiger organischer Säuren; von Hans Jahn.*

(Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität Graz.)

Ameisensaures Natrium.

Eine Lösung von 1 Gewichtstheil des Salzes in 2,5 Gewichtstheilen destillirten Wassers wurde mit Ameisensäure stark angesäuert und bei 0° C. der Electrolyse unterzogen.

Die Zersetzungszelle bestand aus einem Glascylinder, der durch einen vierfach durchbohrten Gummistopfen geschlossen war. Durch zwei der Bohrungen waren die in Glasröhren luftdicht eingekitteten Zuleitungen zu den cylindrischen Platinelectroden geführt, die dritte Bohrung war für das Gasableitungsrohr bestimmt, während durch die vierte Bohrung ein durch einen Glashahn verschliessbares Glasrohr geführt wurde, um bei den später zu besprechenden analytischen Versuchen die in der Zersetzungszelle enthaltenen Gase durch einen Luftstrom verdrängen zu können. Die beiden concentrischen Electroden waren, um einen directen Contact derselben zu verhindern, durch einen beiderseitig offenen Glascylinder voneinander getrennt. Die gasförmigen Zersetzungsproducte wurden durch einen mit Kalilauge beschickten Geissler'schen Absorptionsapparat geleitet, um die ausnahmslos auftretende Kohlensäure zurückzuhalten, und dann über Quecksilber aufgefangen. Die Analyse der Gase wurde nach den [illegible] Bunsen'schen Methoden ausgeführt.

wir nun [illegible]alyse des Gases ergab folgende Resultate:

beka[illegible]

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	27,74
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	108,62
Nach der Explosion	67,40
Nach Absorption der Kohlensäure	67,32

Es geht aus dieser Analyse hervor, dass das Gas frei von Kohlenstoff ist. Die Contraction nach der Verpuffung beträgt:

41,22,

man erhält daher unter der Voraussetzung, dass das Gas reiner Wasserstoff ist, durch Auflösung der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 41{,}22, \qquad x = 27{,}48,$$

d. h. einen mit dem zur Analyse verwendeten Gasvolumen sehr nahe übereinstimmenden Werth.

Die Menge des verbrauchten Sauerstoffes beträgt:

13,48,

während er der Theorie nach:

$$\frac{x}{2} = 13{,}87$$

sein sollte, also auch hier ist eine befriedigende Uebereinstimmung zu verzeichnen.

Eine bei einem zweiten Versuch gewonnene Gasprobe führte zu demselben analytischen Resultate:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck.
Ursprüngliches Volumen	45,63
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	147,00
Nach der Explosion	78,59
Nach Absorption der Kohlensäure	78,65.

Also auch dieses Gas war frei von kohlenstoffhaltigen Bestandtheilen. Die Auflösung der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 68{,}41 \quad \text{gibt} \quad x = 45{,}61.$$

Die verbrauchte Sauerstoffmenge beträgt:

22,78,

während sie der Theorie nach gleich:

22,82

sein sollte. Also auch diese Gasprobe bestand aus reinem Wasserstoff, sodass Kohlensäure und Wasserstoff als die einzigen gasförmigen Zersetzungsproducte der Ameisensäure zu betrachten sind.

Es gibt für diese Zersetzung eine zweifache Deutung: entweder das Salz zerfällt in Natrium, das sich alsbald

unter Entwickelung von Wasserstoff in Natriumhydroxyd verwandelt, und in die Gruppe:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ COO \end{array}$$

welche zu Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt; oder das zuletzt erwähnte Anion setzt sich mit dem Lösungswasser zu Ameisensäure um:

$$2H - COO + H_2O = 2H_2CO_2 + O$$

und der zunächst frei werdende Sauerstoff verbrennt alsbald einen Theil der gleichzeitig entstehenden Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser.

Bunge hat nachgewiesen, dass bei der Electrolyse der Ameisensäure an der Anode kein Wasserstoff auftritt, was bei der ersten Auffassung des Processes zu erwarten wäre. Es handelt sich also um eine einfache Verbrennung der Säure an der Anode.

Um nun zu erfahren, ob die Zersetzung in dem angedeuteten Sinne quantitativ verläuft, führte ich einige analytische Versuche aus, bei denen folgender Gang eingehalten wurde.

Der die Salzlösung zersetzende Strom wurde genau eine Stunde geschlossen und seine Intensität in absolutem Maasse durch regelmässige Ablesungen von fünf zu fünf Minuten bestimmt. Das aus der Zersetzungszelle entweichende Gas ging zunächst durch einen Trockenapparat und dann einen gewogenen Geissler'schen Kaliapparat. Von hier aus gelangte das Gas in eine mit Kupferoxyd beschickte Röhre, welche in einem Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt wurde. Vor dieser Röhre war, ganz wie bei einer organischen Elementaranalyse, ein mit Chlorcalcium gefülltes U-Rohr, sowie ein zweiter Geissler'scher Kaliapparat geschaltet. Nach der Unterbrechung des Stromes wurde durch den Apparat ein langsamer Strom kohlensäurefreier Luft geleitet, bis alles brennbare Gas aus demselben verdrängt war. Alsbald wurde der Inhalt der Zersetzungszelle in einen Kolben gespült, welcher mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschliessbar war. Die eine Bohrung nahm einen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Tropftrichter auf,

die zweite ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Gaszuleitungsrohr, die dritte endlich ein nahe unter dem Stopfen endigendes Ableitungsrohr. Die in dem Kolben befindliche Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in einem Strom kohlensäurefreier Luft ausgekocht, und das entweichende Gas in eine ammoniakalische Lösung von Bariumchlorid geleitet, die vorher erwärmt und filtrirt war. Die Lösung befand sich in einer durch einen sorgfältig eingeschliffenen Glasstöpsel luftdicht verschliessbaren Flasche und war während des Auskochens durch ein Kalirohr vor der Einwirkung der Luft geschützt. Nachdem sich das ausgeschiedene Bariumcarbonat in der verschlossenen Flasche abgesetzt hatte, wurde es möglichst schnell filtrirt und gewaschen. Das getrocknete und eingeäscherte Filter wurde dann endlich in einem Platintiegel nach dem Anfeuchten mit einer concentrirten Ammoniumcarbonatlösung schwach geglüht und gewogen.

Es betrage die aus den Einzelbeobachtungen mit Hülfe der Simpson'schen Regel abgeleitete mittlere Stromintensität:

$$J \text{ Amp.};$$

dann muss die in der Zersetzungszelle abgeschiedene Wasserstoffmenge gleich:

$$^2/_3 . 0{,}174 . J . 3600 \text{ ccm} = H$$

sein, da nach den Bestimmungen von F. und W. Kohlrausch ein Ampère in einer Secunde:

$$0{,}174 \text{ ccm}$$

Knallgas abscheidet. Da nun nach der Gleichung:

$$H_2CO_2 + O = CO_2 + H_2O$$

für jedes Volumen Sauerstoff zwei Volumina Kohlensäure bei der Verbrennung der Ameisensäure entstehen, so müssten wir:

$$H \text{ ccm} = H . 0{,}001\,965 \text{ g}$$

Kohlensäure erhalten, falls der gesammte bei der Electrolyse entwickelte Sauerstoff zu der Verbrennung der Ameisensäure verbraucht wird.

Die in der nachfolgenden kleinen Tabelle verzeichneten Zahlen beweisen, dass das in der That zutrifft.

Versuchsdauer 1 Stunde.

Strom-intensität	Berechnete Wasserstoff-menge	Menge der Kohlensäure gefunden		berechnet
0,65459 Amp.	273,36 ccm	gasförmig	0,5271 g	
		gelöst	0,0134 „	
			0,5405 g	0,5372 g
0,49817 „	208,04 „	gasförmig	0,3946 g	
		gelöst	0,0165 „	
			0,4111 g	0,4088 g

Es mag noch erwähnt werden, dass der vor das Verbrennungsrohr geschaltete Kaliapparat während der beiden Versuche sein Gewicht nicht geändert hatte, wodurch in Uebereinstimmung mit der Gasanalyse die Abwesenheit von kohlenstoffhaltigen Gasen erwiesen ist.

Der Befund dieser Versuche liess es als möglich erscheinen, durch calorimetrische Messungen die Verbrennungswärme der Ameisensäure zu bestimmen.

Für die Wärmemessungen, die alle mit Hülfe des Bunsen'schen Eiscalorimeters ausgeführt wurden, bediente ich mich einer etwas abgeänderten Zersetzungszelle. Das zum Durchleiten der kohlensäurefreien Luft bestimmte Rohr wurde mit einer ziemlich eng gewundenen Glasserpentine verbunden. Letztere wurde mit einer Glasglocke umgeben, die fein zerstossenes Eis enthielt, sodass die Luft vor dem Eintritt in das Calorimeter die Temperatur des schmelzenden Eises annehmen musste. Eine Anzahl vorläufiger Versuche erwies, dass dieser Zweck vollständig erreicht wurde. Ich bestimmte die von dem Calorimeter während einer halben Stunde eingesaugte Quecksilbermenge, einmal während der Luftstrom circulirte, dann bei unterbrochenem Luftstrom. In keinem Falle konnte ich Differenzen constatiren, die einige Zehntel eines Milligramms überstiegen.

Es wurde, wie ich ein für allemal bemerken will, die Menge der frei entweichenden, sowie der in der Lösung befindlichen Kohlensäure bei jedem Versuch in der oben besprochenen Weise bestimmt.

Ehe ich jedoch die calorimetrischen Messungen mit der Säure in Angriff nehmen konnte, war noch eine Vorfrage zu lösen.

Leitet man durch einen Electrolyten einen Strom von der Intensität J und der Potentialdifferenz Δ während t Secunden, so wird nach dem Joule'schen Gesetz die Wärmemenge:

$$Q = \alpha J \Delta t$$

entwickelt, wenn α das Wärmeäquivalent der Energieeinheit in absolutem Maasse bezeichnet. Es wird gleichzeitig eine der Stromintensität und der Zeit proportionale Wassermenge zerlegt, welcher Vorgang von der Absorption einer gewissen Wärmemenge W_1 begleitet ist. Schliesslich wird an der Anode die dem entwickelten Sauerstoff entsprechende Menge von Ameisensäure unter Entwickelung der Wärmemenge x verbrannt. Die algebraische Summe dieser Einzelwärmen gibt die von dem Calorimeter angegebene Gesammtwärme, also:

$$W = \alpha J \Delta t - W_1 + x,$$

oder:

$$x = W + W_1 - \alpha J \Delta t.$$

Die Zersetzungswärme des Wassers gehört zu den bestbestimmten thermochemischen Daten, die wir besitzen. Ich benutzte den von Schuller und Wartha ermittelten Werth:

$$(H_2, O) = 68{,}252 \text{ Cal.},$$

da sich derselbe auf dieselbe Temperatur bezieht, bei welcher meine Messungen ausgeführt wurden. Stromintensität, Potentialdifferenz und Zeit sind auch mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, nur für das calorische Aequivalent der Energieeinheit schien mir noch einiger Zweifel zu bestehen.

Gelegentlich meiner ersten Untersuchung über die Gültigkeit des Joule'schen Gesetzes für Electrolyte habe ich auch einige Versuche über diese Constante ausgeführt, welche im Mittel zu dem Werthe:

$$\alpha = 0{,}2396$$

führten. Inzwischen hat Hr. Dieterici eine Reihe sehr sorgfältiger Versuche ausgeführt, welche zu dem kleineren Werthe:

$$\alpha = 0{,}2356$$

geführt haben. Wenn es nun auch bei meinen damaligen Versuchen durchaus nicht meine Absicht war, das besagte Wärmeäquivalent mit voller Schärfe zu bestimmen, so glaubte ich doch, bei der Wichtigkeit dieser Constante für die vorliegende Untersuchung einige Versuche zur Revision meiner

früheren Angabe ausführen zu sollen, bei denen ich mich desselben Apparates und derselben Methoden bediente, wie bei meiner ersten Untersuchung. Ich habe drei derartige Bestimmungen ausgeführt, bei denen auf die Messung der electrischen Grössen und die Behandlung des Eiscalorimeters die peinlichste Sorgfalt verwendet wurde.

ϱ, d. h. der Widerstand der Leitung von dem Verzweigungspunkt zum Calorimeter, wurde im Mittel einiger untereinander gut übereinstimmender Messungen zu:

$$0{,}105 \text{ Ohm}$$

bestimmt.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

t die seit dem Stromschluss verflossene Zeit in Minuten,

J die Stromintensität,

$\varDelta - J\varrho$ die Potentialdifferenz,

W_h die während der Versuchsdauer entwickelte Wärmemenge,

W_{sec} die während einer Secunde entwickelte Wärmemenge.

Versuch I. Versuchsdauer 30 Minuten.

t	J (Ampères)	$\varDelta - J\varrho$ (Volt)	$J(\varDelta - J\varrho)$
0	0,88571	2,8561	2,5296
5	0,86523	2,8659	2,4797
10	0,86000	2,8691	2,4674
15	0,85681	2,8715	2,4604
20	0,85575	2,8745	2,4598
25	0,85468	2,8765	2,4585
30	0,85400	2,8823	2,4615

$W_h = 1049{,}8$ cal. $\quad W_{sec} = 0{,}58324$ cal.

$$\frac{1}{t}\int_0^t J(\varDelta - J\varrho)\,dt = 2{,}4689.$$

$$\alpha = 0{,}2362.$$

Versuch II. Versuchsdauer 30 Minuten.

t	J (Ampères)	$\varDelta - J\varrho$ (Volt)	$J(\varDelta - J\varrho)$
0	0,50877	1,5787	0,80319
5	0,50467	1,5720	0,79334
10	0,50404	1,5711	0,79190
15	0,50341	1,5702	0,79045
20	0,50310	„ „	0,78996
25	„ „	„ „	„ „
30	0,50278	1,5712	0,78996

$W_h = 336{,}94$ cal. $\quad W_{sec} = 0{,}18719$ cal.

$$\frac{1}{t}\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 0{,}79177.$$

$$\alpha = 0{,}2364.$$

Versuch III. Versuchsdauer 30 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,48963	1,5441	0,75604
5	0,48679	1,5365	0,74795
10	0,48583	1,5375	0,74696
15	0,48521	1,5396	0,74703
20	0,48427	1,5397	0,74563
25	0,48490	„ „	0,74660
30	0,48427	„ „	0,74563

$W_h = 318{,}26$ cal. $\quad W_{sec} = 0{,}17681$ cal.

$$\frac{1}{t}\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 0{,}74739.$$

$$\alpha = 0{,}2365.$$

Das Mittel dieser drei Bestimmungen:

$$\alpha = 0{,}2364,$$

stimmt mit dem Resultat der Messungen von Dieterici nahezu vollkommen überein. Wir werden daher diesen Mittelwerth bei allen späteren Rechnungen benutzen.

Ich lasse nunmehr die Resultate meiner Versuche über die Verbrennungswärme der Ameisensäure folgen.

I. Versuchsdauer 31 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,65057	2,8337	1,8435
5	0,62215	2,9623	1,8430
10	0,60184	3,0368	1,8277
15	0,58969	3,0827	1,8178
20	0,57697	3,1341	1,8083
25	0,56542	3,1835	1,8000
30	0,55861	3,2048	1,7902

$$\frac{1}{t}\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 1{,}8194, \qquad \frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}59310 \text{ Amp.}$$

$$\alpha\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 800{,}00 \text{ cal.}$$

$$W = 773{,}52 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge = 102,92 mg.

Entsprechende Zersetzungswärme = 391,14 cal.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig	0,2245 g
gelöst	0,0295 „
	0,2540 g
berechnete Menge	0,2516 „

Lösungswärme der gelösten Kohlensäure:

3,95 cal.

Demnach beträgt die Verbrennungswärme der Ameisensäure:

$$773{,}52 + 391{,}14 - 800{,}00 - 3{,}95 = 360{,}71 \text{ cal.}$$

oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:

62,94 cal.

II. Versuchsdauer 31 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,63328	2,8564	1,8090
5	0,60270	3,0054	1,8113
10	0,58427	3,0733	1,7956
15	0,56646	3,1446	1,7813
20	0,55338	3,1911	1,7660
25	0,54360	3,2341	1,7580
30	0,53737	3,2615	1,7526

$$\frac{1}{t}\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 1{,}7826, \qquad \frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}57205,$$

$$\alpha\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 783{,}82 \text{ cal.}$$
$$W = 758{,}47 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 99,272 mg.

Dementsprechende Zersetzungswärme 377,26 cal.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig	0,2183 g
gelöst	0,0248 „
	0,2431 g
berechnet	0,2427 „

Lösungswärme der gelösten Kohlensäure:

3,32 cal.

Demnach beträgt die Verbrennungswärme der Ameisensäure:

$$758{,}47 + 377{,}26 - 783{,}82 - 3{,}32 = 348{,}59 \text{ cal.},$$

oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:

63,07 cal.

III. Versuchsdauer 30,5 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,67054	2,8539	1,9137
5	0,63339	3,0167	1,9108
10	0,61076	3,1130	1,9013
15	0,59566	3,1850	1,8972
20	0,58456	3,2258	1,8856
25	0,57598	3,2629	1,8793
30	0,57063	3,2887	1,8766

$$\frac{1}{t}\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 1{,}8952, \qquad \frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}60289,$$

$$\alpha\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 819{,}88 \text{ cal.}$$

$$W = 791{,}24 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 102,94 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 391,18 cal.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig	0,2221 g
gelöst	0,0277 „
	0,2498 „
berechnet	0,2516 g

Lösungswärme der gelösten Kohlensäure:

3,71 cal.

Demnach beträgt die Verbrennungswärme der Ameisensäure:

$$791{,}24 + 391{,}18 - 819{,}88 - 3{,}71 = 358{,}83 \text{ cal.},$$

oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:

62,61 cal.

Es ergibt sich also für die Verbrennungswärme der gelösten Ameisensäure, oder, was bei der äusserst geringfügigen Lösungswärme derselben auf dasselbe hinausläuft, der flüssigen Ameisensäure zu gasförmiger Kohlensäure und Wasser im Mittel dieser drei Bestimmungen der Werth:

62,87 cal.

woraus sich unter Zugrundelegung der Daten:

$$\left.\begin{array}{l}(C, O_2) = 96{,}96 \\ (H_2, O) = 68{,}25\end{array}\right\} \text{cal.}$$

die Bildungswärme der flüssigen Säure aus ihren Elementen zu: $(C, H_2, O_2) = 102{,}34$ cal. berechnet.

Um für die Verbrennungswärme der Säure eine Controle zu gewinnen, habe ich noch einen Versuch mit einer verdünnten Ameisensäure (1 Theil Säure + 2 Theile Wasser) ausgeführt. Bei der Electrolyse dieser Lösung wird nicht der gesammte Sauerstoff zur Verbrennung der Säure verbraucht, sondern ein gewisser Bruchtheil desselben entweicht.

Das Resultat des calorimetrischen Versuches war folgendes:

Versuchsdauer 31 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,28432	4,1884	1,1908
5	0,23525	4,4167	1,0390
10	0,22432	4,4573	0,99985
15	0,21781	4,4888	0,97770
20	0,21278	4,5028	0,95813
25	0,20953	4,5276	0,94867
30	0,20746	4,5369	0,94126

$$\frac{1}{t}\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 0{,}99497, \qquad \frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}22313,$$

$$a\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 437{,}50 \text{ cal.}$$

$$W = 386{,}80 \;\;\text{„}$$

Zersetzte Wassermenge 38,722 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 147,15 cal.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig	0,0449 g
gelöst	0,0207 „
	0,0656 g

Demnach beträgt die Verbrennungswärme der Ameisensäure: $386{,}80 + 147{,}15 - 437{,}50 - 2{,}77 = 93{,}68$ cal., da die Lösungswärme der gelösten Kohlensäure:

2,77 cal.

beträgt. Es ergibt sich daraus die Verbrennungswärme eines in Milligrammen ausgedrückten Moleculargewichtes zu:

62,69 cal.,

also in sehr guter Uebereinstimmung mit den früheren Versuchen.

Es liegen in der Literatur die widersprechendsten Angaben über die Verbrennungswärme der Ameisensäure vor. Favre und Silbermann fanden bei der directen Verbrennung: 96 cal.

Thomsen erhielt bei der Oxydation der Ameisensäure mittelst Kaliumpermanganat:

60,2 cal.

Berthelot fand bei der Wiederholung der Thomsen'schen Versuche: 69,9 cal.,

und bei der Spaltung der Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser mittelst concentrirter Schwefelsäure erhielt derselbe Forscher: 1,4 cal.

woraus sich, da:

$$(C, O) = 68 \text{ cal.}$$

ist, die Verbrennungswärme der Ameisensäure zu:

69,4 cal.

ergibt. Stohmann gibt als Verbrennungswärme der Ameisensäure: 59,02 cal.

an, und Thomsen bestimmte endlich die Verbrennungswärme der dampfförmigen Säure beim Siedepunkte im Mittel von neun vorzüglich untereinander übereinstimmenden Versuchen zu: 70,75 cal.

Setzt man mit Ogier die latente Verdampfungswärme der Ameisensäure gleich:

4,77 cal.

und die specifische Wärme derselben nach Schiff gleich:

0,4856 cal.,

so würde sich die Verbrennungswärme der flüssigen Säure bei 0° C. gleich: 63,75 cal.

ergeben. Dabei ist zu bemerken, dass diese Rechnung, worauf schon Ostwald mit vollem Rechte hingewiesen hat, zu keinem scharfen Resultate führen kann, da sich die specifische Wärme des Säuredampfes mit der Temperatur sehr stark ändert.

Mit Rücksicht auf diesen Umstand glaube ich meine Zahlen als eine Bestätigung des von Thomsen für die Verbrennungswärme angegebenen Werthes betrachten zu können.

Essigsaures Natrium.

Eine Lösung von einem Gewichtstheil reinen krystallisirten Natriumacetates in 1,25 Gewichtstheilen destillirten Wassers wurde in der oben beschriebenen Zersetzungszelle bei der Temperatur des schmelzenden Eises electrolysirt.

Es entwichen bedeutende Mengen von Kohlensäure, und das von derselben befreite Gas erwies sich bei der eudiometrischen Analyse als ein Gemenge von Aethan und Wasserstoff.

So ergab die Analyse einer Gasprobe folgende Resultate:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck.
Ursprüngliches Volumen	31,30
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	232,23
Nach der Explosion	175,08
Nach Absorption der Kohlensäure	154,92

Es beträgt demnach die Contraction:

57,15,

und die absorbirte Kohlensäuremenge:

20,16,

man erhält also durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} = 57{,}15, \qquad 2y = 20{,}16.$$

Wasserstoff	21,3	= 68,04	Proc.
Aethan	10,08	= 32,20	„
	31,38	100,24.	

Die verbrauchte Sauerstoffmenge ergibt sich gemäss den obigen Daten zu: 46,01,
während sie der Theorie nach:

$$\frac{x}{2} + \frac{7y}{2} = 45{,}93$$

hätte betragen sollen.

Die Analyse der bei einem zweiten Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck.
Ursprüngliches Volumen	29,32
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	243,13
Nach der Explosion	188,93
Nach Absorption der Kohlensäure	168,32.

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} = 54{,}20, \qquad 2y = 20{,}61$$

erhält man:

Wasserstoff	18,95 =	64,76 Proc.
Aethan	10,31 =	35,24 „
	29,26	100,00

Die verbrauchte Sauerstoffmenge ergibt sich aus den obigen Daten zu: 45,49, während die theoretische Menge: 45,56 beträgt.

Ausser diesen drei gasförmigen Zersetzungsproducten konnte kein weiteres in irgendwie nennenswerthen Mengen nachgewiesen werden. Der von mehreren Versuchen gesammelte Inhalt der Zersetzungszelle wurde destillirt und das Destillat der Jodoformreaction unterworfen. Es trat ein deutlicher Geruch nach Jodoform auf, und nach längerem Stehen setzten sich auch einige der für diesen Körper so charakteristischen gelben Kryställchen ab. Die Menge derselben war aber eine so minimale, dass nur Spuren einer Jodoform bildenden Substanz (Aceton?) entstanden sein konnten.

Die Reaction war also im wesentlichen in der bekannten Weise verlaufen, dass die an der Anode zunächst entstehende Essigsäure nach der Gleichung:

$$2\,\begin{matrix}CH_3\\ |\\ COOH\end{matrix} + O = C_2H_6 + 2CO_2 + H_2O$$

durch den gleichzeitig auftretenden Sauerstoff verbrannt war. Wäre diese Reaction allein die an der Anode verlaufende, so hätte das brennbare Gas gleiche Raumtheile Wasserstoff und Aethan enthalten müssen. Der Ueberschuss an Wasserstoff jedoch, den die beiden Analysen ergaben, sowie die Abwesenheit von Sauerstoff in den beiden Gasproben deutete darauf hin, dass ein Theil des an der Anode frei werdenden Sauerstoffs die Essigsäure vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3\\ |\\ COOH\end{matrix} + O_4 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Zur näheren Prüfung dieser Verhältnisse wurden einige quantitative Versuche in der oben für die Ameisensäure auseinander gesetzten Weise ausgeführt.

Die mit Hülfe der Simpson'schen Regel aus den Ein-

zelbestimmungen abgeleitete mittlere Stromintensität erlaubt, auf Grund der oben angegebenen Daten die während der Versuchsdauer entwickelte Wasserstoffmenge zu berechnen. Dieselbe möge wieder mit H bezeichnet werden. Die durch die Elementaranalyse erhaltene Kohlensäure ergibt ferner die Menge des Aethans; dieselbe sei gleich A. Da gemäss der obigen Reactionsgleichung für die Abscheidung jedes Volumen Aethan ein halbes Volumen Sauerstoff verbraucht wird, so bleiben also:

$$\frac{H-A}{2}$$

Volumina Sauerstoff für die vollständige Verbrennung der Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser disponibel. Nun liefert aber gemäss der zweiten Reactionsgleichung:

$$C_2H_4O_2 + O_4 = 2CO_2 + 2H_2O$$

bei dieser Verbrennung jedes Volumen Sauerstoff ein gleiches Volumen Kohlensäure, es muss also die Gesammtmenge der Kohlensäure — die Richtigkeit der obigen Voraussetzung angenommen —:

$$\left(2A + \frac{H-A}{2}\right) 0{,}001\,965 \text{ g}$$

betragen, da für jedes Volumen Aethan sein doppeltes Volumen Kohlensäure entwickelt wird.

Die Ergebnisse zweier quantitativer Veruche waren folgende:

Versuchsdauer 1 Stunde.

Strom-intensität	Berechnete Wasser-stoffmenge	Elementaranalyse		Kohlensäuremenge	
		Kohlen-säure	dem entspr. Aethan	gefunden	berechn.
0,5323 Amp.	222,28 ccm	0,6239 g	158,76 ccm	gasförmig 0,5785 gelöst 0,1115 0,6900	0,6863 g
0,28202 „	117,77 „	0,3220 „	81,94 „	gasförmig 0,2831 gelöst 0,0797 0,3628	0,3572 „

Die procentische Zusammensetzung des brennbaren Gases betrug demgemäss bei dem ersten Versuch:

Wasserstoff	= 58,34	Proc.
Aethan	= 41,66	„
	100,00	Proc.

bei dem zweiten:

Wasserstoff	= 58,97	Proc.
Aethan	= 41,03	„
	100,00	Proc.

Dieselbe ist also von der Stromintensität nahezu unabhängig.

Ferner beweist die befriedigende Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Kohlensäuremengen, dass die Zersetzung der Essigsäure in der vorausgesetzten Weise verläuft.

Die Menge des abgeschiedenen Aethans hängt sowohl von der Stromdichte als von der Concentration der electrolysirten Lösung ab.

Bei den beiden oben besprochenen Versuchen hatte die grössere der cylindrischen Platinelectroden als Anode gedient. Es war zu erwarten, dass bei umgekehrter Stromrichtung, wobei die kleinere Platte als Anode dienen würde, infolge der grösseren Stromdichtigkeit mehr Essigsäure vollständig verbrennen, die Menge des Aethans also kleiner werden würde.

Zwei quantitative Versuche haben diese Voraussetzung vollständig bestätigt.

Versuchsdauer 1 Stunde.

Strom-intensität	Berechnete Wasser-stoffmenge	Elementaranalyse		Kohlensäuremenge		
		Kohlen-säure	dem entspr. Aethan	gefunden		berechn.
0,51378 Amp.	214,56 ccm	0,4531 g	115,29 ccm	gasförmig	0,4366	
				gelöst	0,1152	
					0,5518	0,5506
0,28185 „	117,70 „	0,2777 „	70,66 „	gasförmig	0,2517	
				gelöst	0,0734	
					0,3251	0,3239

Die procentische Zusammensetzung des Gases betrug demgemäss bei dem ersten Versuche:

Wasserstoff	=	65,05 Proc.
Aethan	=	34,95 „
		100,00 Proc.

bei dem zweiten:

Wasserstoff	=	52,49 Proc.
Aethan	=	37,51 „
		100,00 Proc.

Der verschiedene Verlauf der Reaction accentuirt sich also bei stärkeren Strömen schärfer, als bei schwächeren; in beiden Fällen ist jedoch das Wesen der Reaction dasselbe

wie bei den früheren Versuchen, nur wird eine grössere Menge Essigsäure vollständig verbrannt.

Aus einer verdünnten Lösung von Natriumacetat entwickeln sich gleichfalls geringere Mengen von Aethan.

So ergab die eudiometrische Analyse eines Gases, welches bei der Electrolyse einer Lösung erhalten wurde, die auf ein Gewichtstheil des Salzes drei Gewichtstheile Wasser enthielt, folgende Resultate:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck.
Ursprüngliches Volumen	30,57
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	261,68
Nach der Explosion	211,38
Nach Absorption der Kohlensäure	202,07.

Die Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} = 50{,}30, \qquad 2y = 9{,}31$$

ergibt:

Wasserstoff	= 25,77	= 84,31 Proc.	
Aethan	= 4,66	= 15,25 „	
	30,43	99,56 Proc.	

Das Gas enthielt daher weniger als die Hälfte der Aethanmenge, welche bei der Electrolyse der concentrirteren Lösung erhalten worden war.

Fassen wir die Resultate dieser Versuche zusammen, so ergibt sich, dass bei der Electrolyse einer concentrirten Auflösung von Natriumacetat an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird, während die an der Anode zunächst abgeschiedene Essigsäure einestheils zu Aethan, Kohlensäure und Wasser, andererseits vollständig zu Kohlensäure und Wasser durch den nascirenden Sauerstoff verbrannt wird, und zwar erstreckt sich die vollständige Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser auf eine um so grössere Menge der Essigsäure, je grösser die Dichtigkeit des Stromes oder die Verdünnung der Lösung ist.

Für die calorimetrischen Messungen benutzte ich nur die concentrirtere Auflösung, da mir im Verlaufe der Untersuchung Zweifel aufgestiegen waren, ob innerhalb der verdünnteren Auflösung der Process noch so glatt verläuft, wie bei der concentrirteren. Die Resultate der Wärmemessungen waren folgende:

I. Versuchsdauer 30 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,17865	5,1151	0,91380
5	0,18250	5,0955	0,92991
10	0,18277	5,1001	0,93215
15	0,17865	5,1151	0,91380
20	0,17644	5,1154	0,90258
25	0,17865	5,1151	0,91380
30	0,18002	5,1202	0,92173

$$\frac{1}{t}\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 0{,}91850, \qquad \frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}17979,$$

$$\alpha\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 390{,}84 \text{ cal.},$$

$$W = 351{,}77 \text{ cal.}$$

Zersetzte Wassermenge 30,19 mg.
Dem entsprechende Zersetzungswärme 114,73 cal.
Entwickelte Wasserstoffmenge = 37,54 ccm.
Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmige 0,0724 g
gelöste 0,0589 „
0,1313 g

Ich lasse, um mich bei den übrigen Versuchen kurz fassen zu können, die Berechnung eines Versuches hier folgen.

Die Gesammtmenge der gefundenen Kohlensäure entspricht: 66,82 ccm,
es sind mithin gemäss der oben erörterten Reactionsgleichung:

$$2x + \frac{H - x}{2} = 66{,}82 \quad \text{oder} \quad x = 32{,}03 \text{ ccm}$$
$$42{,}94 \text{ mg}$$

Aethan entwickelt worden. Dieser Menge des Aethans entsprechen: 171,70 mg
zersetzter Essigsäure. Da ferner:

$$66{,}82 - 2x = 2{,}76 \text{ ccm}$$

oder: 5,42 mg
Kohlensäure durch vollständige Verbrennung der Essigsäure entstanden sein müssen, so beträgt die durch diesen Process zerstörte Essigsäuremenge:

3,70 mg.

Es sind also im ganzen: 175,40 mg

Essigsäure zersetzt worden. Die durch die chemische Reaction an der Anode entwickelte Wärmemenge beträgt:

$$351{,}77 + 114{,}73 - 390{,}84 = 75{,}66 \text{ cal.}$$

Um nun aus dieser Zahl die Spaltungswärme der Essigsäure in Aethan und gelöste Kohlensäure, sowie die Verbrennungswärme derselben zu Wasser und gelöster Kohlensäure zu berechnen, müssen wir:

a) addiren die Neutralisationswärme der zersetzten Essigsäure,

b) addiren die Lösungswärme der im gasförmigen Zustande entwichenen Kohlensäure,

c) subtrahiren die Neutralisationswärme der in der Lösung gefundenen Kohlensäure.

Setzen wir nun mit Thomsen:

$$(CO_2, \text{aq.}) = 5{,}882 \text{ cal.}$$
$$(C_2H_4O_2 \text{ aq., NaHO aq.}) = 13{,}395 \text{ cal.}$$
$$(CO_2 \text{ aq., 2NaHO aq.}) = 20{,}184 \text{ cal.,}$$

so erhalten wir:

$$a = 39{,}25 \text{ cal.}; \quad b = 9{,}70 \text{ cal.}; \quad c = 27{,}08 \text{ cal.}$$

Für die Kohlensäure kann nur die Neutralisationswärme zu neutralem Carbonat in Betracht kommen, da die electrolysirte Lösung Alkali im Ueberschuss enthielt, wodurch die Gegenwart von Bicarbonat ausgeschlossen ist.

Die gesammte Correctur beträgt also:

$$\Sigma = +\,21{,}87 \text{ cal.},$$

sodass sich die corrigirte Reactionswärme zu:

$$97{,}53 \text{ cal.}$$

ergibt. Bezeichnen wir nun die Spaltungswärme eines in Milligrammen ausgedrückten Moleculargewichtes Essigsäure in Aethan, Wasser und gelöste Kohlensäure mit „x“, die Verbrennungswärme derselben Menge Essigsäure zu gelöster Kohlensäure und Wasser mit „y“, so erhalten wir die Gleichung:

$$171{,}70 \frac{x}{59{,}86} + 3{,}7 \frac{y}{59{,}86} = 97{,}53.$$

Eine zweite Gleichung zur Berechnung dieser beiden Unbekannten erhalten wir durch die aus dem zweiten Hauptprincip der Thermochemie gefolgerte Beziehung, dass die Differenz der gesuchten Wärmetönungen gleich der Verbrennungswärme

eines halben Moleculargewichtes Aethan zu Wasser und gelöster Kohlensäure sein muss. Thomsen erhielt im Mittel seiner sämmtlichen Versuche für die Verbrennungswärme des Aethans:

370,44 cal.

Demnach muss:

$$-x + y = 185{,}22 + 5{,}88 = 191{,}10 \text{ cal.}$$

sein. Lösen wir nun diese beiden Gleichungen in Bezug auf x und y auf, so erhalten wir:

$$x = 29{,}25 \text{ cal. und } y = 220{,}35 \text{ cal.}$$

II. Versuchsdauer 30 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,34123	6,0770	2,0736
5	0,34948	6,0076	2,0995
10	0,35774	5,9899	2,1429
15	0,36187	5,9760	2,1625
20	0,35912	5,9729	2,1450
25	0,35636	5,9867	2,1334
30	0,35774	6,0148	2,1517

$$\frac{1}{t}\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 2{,}1324, \qquad \frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}35575,$$

$$\alpha\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 907{,}38 \text{ cal.}$$

$$W = 833{,}16 \text{ cal.}$$

Zersetzte Wassermenge 59,744 mg.
Dem entsprechende Zersetzungswärme 227,04 cal.
Entwickelte Wasserstoffmenge 74,28 ccm.
Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmige 0,1394 g
gelöste 0,1198 „
0,2592 g = 131,91 ccm.

Dem entsprechen:

63,18 ccm = 84,693 mg C_2H_6,

entwickelt durch Spaltung von:

338,66 mg $C_2H_4O_2$.

Es bleiben mithin als durch Verbrennung von Essigsäure entstanden:

5,55 ccm = 10,906 mg CO_2,

entsprechend:

7,44 mg verbrannter $C_2H_4O_2$.

Es sind mithin im ganzen:

$$346{,}10 \text{ mg } C_2H_4O_2$$

zerstört worden.

Es beträgt die

a) Neutralisationswärme der zerstörten Essigsäure . . . . 77,45 cal.

b) die Lösungswärme der gasförmig entwichenen Kohlensäure . . . . 18,68 cal.

c) die Neutralisationswärme der in der Lösung gefundenen Kohlensäure . . . . 55,10 cal.

Die anzubringende Correction bestimmt sich also zu:

$$+ 41{,}03 \text{ cal.}$$

Wir erhalten demgemäss die beiden Gleichungen:

$$338{,}66 \frac{x}{59{,}86} + 7{,}44 \frac{y}{59{,}86} = 193{,}85 \text{ cal.}$$

$$-x + y = 191{,}1$$

und endlich:

$$\left.\begin{aligned} x &= 29{,}42 \\ y &= 220{,}52 \end{aligned}\right\} \text{cal.}$$

III. Versuchsdauer 30 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,25273	6,4131	1,6208
5	0,26568	6,3442	1,6855
10	0,27338	6,3087	1,7247
15	0,27642	6,2851	1,7373
20	0,27560	6,2918	1,7340
25	„ „	6,3084	1,7386
30	0,27146	6,3171	1,7148

$$\frac{1}{t}\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 1{,}7166, \qquad \frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}27183,$$

$$\alpha\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 730{,}45 \text{ cal.}$$

$$W = 674{,}37 \text{ cal.}$$

Zersetzte Wassermenge 45,65 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 173,48 cal.

Entwickelte Wasserstoffmenge 56,758 ccm.

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig	0,1072 g
gelöst	0,0887 „
	0,1959 g = 99,695 ccm.

Dem entsprechen:

$$47{,}544 \text{ ccm} = 63{,}733 \text{ mg } C_2H_6$$

entwickelt durch Spaltung von:

$$254{,}85 \text{ mg } C_2H_4O_2.$$

Es bleiben mithin als durch Verbrennung von Essigsäure entstanden:

$$4{,}607 \text{ ccm} = 9{,}053 \text{ mg } CO_2,$$

entsprechend:

$$6{,}172 \text{ mg verbrannter } C_2H_4O_2.$$

Die Gesammtmenge der zerstörten Essigsäure beträgt mithin: 261,02 mg.

Es ergibt sich:

a) die Neutralisationswärme der zerstörten Essigsäure . . . . 58,41 cal.

b) die Lösungswärme der gasförmig entwichenen Kohlensäure . . . . 14,36 cal.

c) die Neutralisationswärme der in der Lösung gefundenen Kohlensäure . . . . 40,78 cal.

Die anzubringende Correctur beträgt also:

+ 31,99 cal.

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$254{,}85 \frac{x}{59{,}86} + 6{,}172 \frac{y}{59{,}86} = 149{,}39$$

$$-x + y = 191{,}1$$

erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} x &= 29{,}74 \\ y &= 220{,}84 \end{aligned}\right\} \text{cal.}$$

Im Mittel dieser drei Versuche, die absichtlich mit verschiedenen Stromintensitäten ausgeführt wurden, um jede zufällige Uebereinstimmung auszuschliessen, ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} x &= 29{,}47 \\ y &= 220{,}57 \end{aligned}\right\} \text{cal.,}$$

d. h. bei der Spaltung eines in Milligrammen ausgedrückten Moleculargewichtes gelöster oder, wie wir angesichts der minimalen Lösungswärme gleichfalls sagen können, flüssiger Essigsäure in Aethan, Wasser und gelöste Kohlensäure werden: 29,47 cal.

entwickelt. Die Verbrennungswärme derselben Menge Essigsäure zu Wasser und gelöster Kohlensäure beträgt:

220,57 cal.

Entweicht die Kohlensäure im gasförmigen Zustande, so beträgt die Spaltungswärme:

23,59 cal.

und die Verbrennungswärme:

208,81 cal.

Dieser Werth befindet sich in sehr guter Uebereinstimmung mit den beiden bisher für die flüssige Säure erhaltenen:

210,3 cal. nach Favre und Silbermann,
210,79 „ nach Stohmann.

Die von Thomsen für die dampfförmige Säure gefundene Verbrennungswärme: 225,4 cal.

ist mit den obigen Zahlen nicht vergleichbar, da Berthelot und Ogier nachgewiesen haben, dass sich die Molecularwärme des Essigsäuredampfes besonders stark mit der Temperatur ändert.

Die Uebereinstimmung der von mir gefundenen Verbrennungswärme mit den Angaben von Favre und Silbermann, sowie von Stohmann involvirt gleichzeitig eine Bestätigung des Thomsen'schen Werthes für die Verbrennungswärme des Aethans gegenüber den sehr stark abweichenden Angaben von Berthelot.

Aus der von mir gefundenen Verbrennungswärme berechnet sich die Bildungswärme der flüssigen Essigsäure aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff zu:

$$(C_2, H_4, O_2) = 121{,}61 \text{ cal.}$$

Propionsaures Natrium.

Nach Analogie der bei der Electrolyse des Natriumacetats beobachteten Zersetzungsproducte hätte man erwarten sollen, dass die Propionsäure in normales Butan und Kohlensäure zerfällt. Diese Reaction tritt auch in der That ein, daneben aber, und zwar in überwiegendem Maasse, ein Zerfall der Säure in Aethylen und Kohlensäure, offenbar nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix} + O = C_2H_4 + CO_2 + H_2O.$$

Es wurde zunächst eine mit Propionsäure angesäuerte Lösung von einem Theil Natriumpropionat in zwei Theilen

Wasser bei 0° C, mittelst vier Bunsen'scher Elemente electrolysirt. Die Analyse des von der reichlich auftretenden Kohlensäure befreiten Gases ergab:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	37,75
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	256,48
Nach der Explosion	190,20
Nach Absorption der Kohlensäure	158,42

Die Contraction nach der Verbrennung beträgt demnach:

66,28,

und das Volumen der entstandenen Kohlensäure:

31,78.

Bezeichnet man das Volumen des in dem Gasgemenge vorhandenen Wasserstoffes mit x, das des Butans mit y, das des Aethylens endlich mit z, so erhält man durch Auflösung der drei Gleichungen:

$$x + y + z = 37,75$$

$$\frac{3x}{2} + \frac{7y}{2} + 2z = 66,28$$

$$4y + 2z = 31,78$$

Wasserstoff	23,57	= 62,43	Proc.
Butan	1,71	= 4,53	"
Aethylen	12,47	= 33,03	"
	37,75	99,99	Proc.

Um das Resultat dieser Analyse einer weiteren Prüfung zu unterziehen, wurde bei einem zweiten Versuche das aus der Zersetzungszelle entweichende und von Kohlensäure befreite Gas durch einen mit Brom beschickten Absorptionsapparat geleitet, um dann, nach dem Hindurchgehen durch eine mit Alkali gefüllte Waschflasche über Quecksilber aufgefangen zu werden. Das so behandelte Gas ergab bei der eudiometrischen Analyse folgende Resultate:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	34,25
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	154,72
Nach der Explosion	99,36
Nach Absorption der Kohlensäure	91,90

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{7y}{2} = 55,36, \qquad 4y = 7,46,$$

erhält man:

Wasserstoff	32,54 =	94,57	Proc.
Butan	1,87 =	5,44	"
	34,41	100,01	Proc.

Das von dem Brom nicht aufgenommene Gas ist also ein Gemenge von Wasserstoff und Butan. Der Inhalt des Absorptionsapparates gab nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Alkali ein farblos durchsichtiges, in Wasser untersinkendes Oel, welches nach dem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium bei 128—129° siedete, also unzweifelhaft Aethylenbromid war.

Verdünnt man die Lösung des Propionats, so nimmt die Menge des Butans ab. So erhielt ich bei der Electrolyse einer Lösung, die auf einen Gewichtstheil eines Salzes 2,5 Gewichtstheile Wasser enthielt, ein Gas, dessen Analyse folgende Resultate ergab:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	37,77
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	203,27
Nach der Explosion	137,96
Nach Absorption der Kohlensäure	107,36

Es beträgt demnach die Contraction:

65,31,

und die Menge der Kohlensäure:

30,60.

Setzt man diese Grössen in die oben aufgestellten Gleichungen ein, so erhält man:

Wasserstoff	= 23,48 =	62,17 Proc.
Butan	= 1,01 =	2,67 „
Aethylen	= 13,28 =	35,16 „
	37,77	100,00 Proc.

Während also der Gehalt des Gases an Wasserstoff sich nicht beträchtlich geändert hatte, war der Procentsatz an Butan wesentlich gesunken, und der an Aethylen entsprechend gestiegen.

Es wurde nun schliesslich eine Lösung electrolysirt, welche auf einen Theil des Salzes 3,5 Gewichtstheile Wasser enthielt. Das dabei entweichende Gas erwies sich als ein Gemenge von Wasserstoff und Aethylen. So erhielt ich bei einem Versuch eine Gasprobe, deren Analyse Folgendes ergab:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	36,30
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	202,10
Nach der Explosion	141,78
Nach Absorption der Kohlensäure	116,33.

Man erhält demnach durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 60{,}32, \qquad 2y = 25{,}45.$$

Wasserstoff	= 23,28	= 64,14	Proc.
Aethylen	= 12,73	= 35,07	„
	36,01	99,21	Proc.

Die Analyse des bei einem zweiten Versuche aufgesammelten Gases ergab folgende Resultate:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	42,03
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	206,52
Nach der Explosion	186,57
Nach Absorption der Kohlensäure	106,95.

Löst man die beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 69{,}95, \qquad 2y = 29{,}62$$

auf, so erhält man:

Wasserstoff	= 26,89	= 63,97	Proc.
Aethylen	= 14,81	= 35,23	„
	41,70	99,20	Proc.

Zum Ueberfluss wurde noch ein Versuch angestellt, bei dem das aus der Zersetzungszelle entweichende Gas zunächst durch Brom geleitet wurde. Man erhielt auf diese Weise wieder ein Oel, das durch seinen Siedepunkt (126—128° C.) unzweifelhaft als Aethylenbromid identificirt wurde, und ein Gas, das sich als reiner Wasserstoff erwies.

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	44,04
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	135,63
Nach der Explosion	70,16
Nach Absorption der Kohlensäure	69,38

Die minimale Quantität Kohlensäure dürfte wohl einer Spur von Aethylen zuzuschreiben sein, welche der Absorption durch das Brom entgangen war. — Die Contraction beträgt:

65,47,

woraus sich gemäss der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 65{,}47,$$

die Menge des Wasserstoffs zu:

43,65,

also in sehr naher Uebereinstimmung mit dem zur Analyse verwendeten Gasvolumen berechnet.

Das Ergebniss dieser Untersuchung zusammengehalten mit den Beobachtungen bei der Electrolyse verschieden concentrirter Lösungen von Natriumacetat legt den Gedanken nahe, dass die bei der Electrolyse auftretenden Grenzkohlenwasserstoffe — Aethan bez. Butan — die Zersetzungsproducte von Doppelmolecülen sind, die sich in den concentrirten Lösungen befinden, und bei progressiver Verdünnung der Lösungen in die normalen Molecüle gespalten werden. Die Existenz solcher Doppelmolecüle in dem Dampf der Säuren bei Temperaturen, die ihrem Siedepunkte nahe liegen, haben Horstmann und Ramsay im hohen Grade wahrscheinlich gemacht.

Es wäre demnach das Aethan, bez. das Butan, nach der Gleichung entstanden:

$$C_4H_8O_4 + O = C_2H_6 + 2CO_2 + H_2O$$
$$C_6H_{12}O_4 + O = C_4H_{10} + 2CO_2 + H_2O,$$

während die normalen Molecüle nach den Gleichungen:

$$C_2H_4O_2 + O = CH_2 + CO_2 + H_2O$$
$$C_3H_6O_2 + O = C_2H_4 + CO_2 + H_2O$$

zerfallen. Da nun das Methylen, wie die Beobachtungen von H. v. Miller sowie von Bourgoin über die Electrolyse der Malonsäure beweisen, nicht existenzfähig ist unter den vorliegenden Versuchsbedingungen, so würde das normale Essigsäuremolecül vollständig verbrannt werden, während das entsprechende Zersetzungsproduct des normalen Propionsäuremolecüls wegen seiner grösseren Beständigkeit nachgewiesen werden kann.

Anderweitige Zersetzungsproducte als die oben erörterten gasförmigen konnten bei der Electrolyse der Propionsäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Es wurden schliesslich noch einige quantitative Versuche in der früher beschriebenen Weise ausgeführt.

Dieselben führten jedoch nicht zu dem erwarteten Resultat. Schon die Zusammensetzung des Gases liess darauf schliessen, dass zum mindesten zwei Processe nebeneinander verlaufen. Laut der Gleichung:

$$C_3H_6O_2 + O = C_2H_4 + CO_2 + H_2O$$

muss für jedes Volumen an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffs ein Volumen Aethylen frei werden.

Da nun das Gas bedeutend weniger Aethylen enthielt, als nach dieser Reactionsgleichung zu erwarten war, so musste bei der nahezu vollständigen Abwesenheit von Sauerstoff eine Verbrennung der Säure nach der Gleichung:

$$C_3H_6O_2 + 7O = 3CO_2 + 3H_2O$$

stattfinden, wonach für jedes Volumen disponiblen Sauerstoffs $^6/_7$ Volumina Kohlensäure entstehen müssten. Sämmtliche Versuche ergaben aber einen Ueberschuss von Kohlensäure, wie aus der nachstehenden kleinen Tabelle ersichtlich ist.

Versuchsdauer 1 Stunde.

Stromintensität Ampères	Berechnete Wasserstoffmenge	Elementaranalyse Kohlensäure	Elementaranalyse dem entspr. Aethylen	Kohlensäuremenge gefunden		Kohlensäuremenge berechn.
0,40857	170,62 ccm	0,2702 g	68,76 ccm	gasförm.	0,2256	
				gelöst	0,0211	
					0,2467	0,2209
0,74710	311,98 „	0,5514 „	140,31 „	gasförm.	0,4243	
				gelöst	0,0533	
					0,4776	0,4203
0,81187	389,04 „	0,6204 „	157,87 „	gasförm.	0,4545	
				gelöst	0,0670	
					0,5215	0,4628
0,36378	151,90 „	0,2046 „	52,06 „	gasförm	0,1725	
				gelöst	0,0344	
					0,2069	0,1864

Bei der grossen Sorgfalt, die auf diese Versuche verwendet wurde, halte ich grobe analytische Fehler für ausgeschlossen. Ich schreibe diese Abweichung einer kleinen Menge von Polyäthylenen zu, die in der Flüssigkeit verblieben, deren Menge jedoch zu gering war, um sicher nachgewiesen werden zu können. Bei der bekannten grossen Neigung der Olefine, sich zu polymerisiren, hätte diese Erscheinung nichts Ueberraschendes. Jedenfalls ist aber die Reaction nicht glatt genug, um für thermochemische Versuche benutzt werden zu können.

Oxalsaures Kalium.

Bei der Electrolyse einer auf 0° C. abgekühlten Lösung von einem Gewichtstheil dieses Salzes in vier Gewichtstheilen Wasser entweicht neben reichlichen Mengen von Kohlensäure

nur Wasserstoff. Es ergab z. B. die Analyse einer Gasprobe, welche eine Stunde nach Schliessung des Stromes aufgesammelt wurde:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	44,58
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	134,43
Nach der Explosion	67,76
Nach Absorption der Kohlensäure	67,68.

Das Gas war also frei von Kohlenstoff. Die Contraction nach der Verpuffung betrug:

66,67,

woraus sich gemäss der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 66{,}67, \qquad x = 44{,}45$$

ergibt. Das Gas war also reiner Wasserstoff.

Um mich zu vergewissern, dass die Reaction in allen Stadien der Electrolyse gleich verläuft, wurde bei einem zweiten Versuche die für die Analyse bestimmte Gasprobe schon eine halbe Stunde nach erfolgtem Stromschluss aufgesammelt. Bei der Analyse dieses Gases ergab sich Folgendes:

	Vol. reduc. auf 0° C. u. 1 m Druck
Ursprüngliches Volumen	42,17
Nach Zusatz von Sauerstoff . . .	135,72
Nach der Explosion	73,19
Nach Zusatz von Wasserstoff . .	295,60
Nach der Explosion	77,61.

Gemäss der nach der letzten Verpuffung eingetretenen Contraction enthält das nach der ersten Verbrennung zurückgebliebene Gas:

72,66 Vol. Sauerstoff,

es waren ihm mithin:

0,53 Vol. Stickstoff

beigemengt, woraus sich der Luftgehalt der ursprünglichen Gasprobe zu: 0,67 Vol.

und das Volumen des brennbaren Gases zu:

41,50 Vol.

ergibt. Die nach der ersten Explosion beobachtete Contraction beträgt: 62,53,

woraus sich gemäss der Gleichung:

$$\frac{3x}{2} = 62{,}53, \qquad x = 41{,}69$$

ergibt. Also auch dieses Gas war reiner Wasserstoff, sodass die Oxalsäure ohne Zweifel an der Anode vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, nach der Gleichung:

$$H_2C_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O.$$

Die bei den alsbald zu besprechenden calorimetrischen Versuchen aufgeführten Kohlensäurebestimmungen haben diese Annahme vollständig bestätigt.

Bezüglich der an die unmittelbaren Ergebnisse der Wärmemessungen anzubringenden Correctur, um aus denselben die Verbrennungswärme der gelösten Oxalsäure zu Wasser und gelöster Kohlensäure abzuleiten, ist Folgendes zu bemerken.

Bei vollständiger Verbrennung der an der Anode zunächst abgeschiedenen Oxalsäure müsste gemäss der oben aufgestellten Reactionsgleichung für jedes Volumen an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffs das doppelte Volumen Kohlensäure entstehen. Die berechnete Kohlensäuremenge in Grammen betrüge also:

$$2H . 0{,}001\,965,$$

wenn H wieder die aus der Stromintensität berechnete Wasserstoffmenge in Cubikcentimetern ausgedrückt bezeichnet. Verbliebe nun die gesammte Kohlensäure in der Lösung, so würde das an der Kathode abgeschiedene Kaliumhydroxyd gerade hinreichen, um die gebildete Kohlensäure im Verein mit dem Lösungswasser in Kaliumbicarbonat überzuführen. Da aber ein Theil der Kohlensäure immer im gasförmigen Zustande entweicht, so muss ein Ueberschuss von Alkali vorhanden sein, es muss mithin ein Theil der Kohlensäure als Kaliumbicarbonat ($KHCO_3$), ein anderer Theil als neutrales Carbonat (K_2CO_3) gelöst sein. Bezeichnen wir den ersten Antheil, in Milligrammen ausgedrückt, mit „x“, den zweiten mit „y“, die gesammte in der Lösung vorhandene Kohlensäure mit „C“, so ist:

$$x + y = C.$$

Es brauchen nun aber die x Milligramme Kohlensäure zu ihrer Ueberführung in Kaliumbicarbonat:

$$x\,\frac{39{,}04}{43{,}9}\text{ mg Kalium,}$$

und die y Milligramme Kohlensäure, die sich als neutrales Carbonat in der Lösung befinden:

$$y \frac{78,06}{43,9} \text{ mg Kalium.}$$

Bezeichnen wir daher die mit Hülfe des Faraday'schen Gesetzes aus der Stromintensität berechnete Menge des an der Kathode abgeschiedenen Kaliums mit K, so muss:

$$x + 2y = K \frac{43,9}{39,03}$$

sein. Durch Auflösung dieser beiden Gleichungen erhält man dann x und y.

Beträgt nun die direct gemessene Wärmemenge vermehrt um die Zersetzungswärme des Wassers und vermindert um die Joule'sche Wärme Q, so erhalten wir die gesuchte Verbrennungswärme der Oxalsäure, indem wir von Q die Neutralisationswärme der x Milligramme Kohlensäure zu Kaliumbicarbonat und der y Milligramme Kohlensäure zu neutralem Carbonat abziehen, die Neutralisationswärme der verbrannten Oxalsäuremenge, sowie die Lösungswärme der im Gaszustande entwichenen Kohlensäure dagegen addiren. Bei der Berechnung dieser Correctur benutzen wir wieder die Thomsen'schen Daten:

$$(CO_2, \text{aq.}) = 5,88 \text{ cal.}$$
$$(2NaHO \text{ aq.}, CO_2 \text{ aq.}) = 20,184 \text{ cal.}$$
$$(NaHO \text{ aq.}, CO_2 \text{ aq.}) = 11,016 \text{ cal.}$$
$$(2NaHO \text{ aq.}, H_2C_2O_4 \text{ aq.} = 28,28 \text{ cal.}$$

Es mag noch erwähnt werden, dass für die gesammte in der Lösung befindliche Kohlensäuremenge die Differenz der berechneten Gesammtmenge weniger der gefundenen freien Kohlensäuremenge eingesetzt wurde, da mir die letztere Zahl mit geringeren Versuchsfehlern behaftet erscheint, als die in der Lösung gefundene Kohlensäuremenge.

Die Resultate der drei calorimetrischen Versuche waren folgende:

I. Versuchsdauer 31 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,35327	3,8205	1,3497
5	0,33650	3,8960	1,3110
10	0,33711	3,8888	1,3110
15	0,33871	3,8796	1,3141
20	0,34091	3,8704	1,3195
25	0,34135	3,8685	1,3205
30	0,34268	3,8594	1,3225

$$\frac{1}{t}\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 1{,}3175, \qquad \frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}33881,$$

$$\alpha\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 579{,}31 \text{ cal.}$$

$$W = 571{,}80 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 58,80 mg.
Dem entsprechende Zersetzungswärme 223 45 cal.
Menge der verbrannten Oxalsäure 293,92 mg.
Menge des abgeschiedenen Kaliums 255,55 mg.
Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig	0,0463 g
gelöst	0,2402 „
	0,2865 g
berechnet	0,2874 g

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$x + y = 241{,}1, \qquad x + 2y = 255{,}55\,\frac{43{,}9}{39{,}03}$$

erhält man: $x = 194{,}76$; $y = 46{,}34$.

Es beträgt:

a) die Neutralisationswärme der x Milligramme CO_2 zu $KHCO_3$ . . . . 48,87 cal.

b) die Neutralisationswärme der y Milligramme CO_2 zu K_2CO_3 . . . . 21,31 „

c) die Neutralisationswärme der verbrannten $H_2C_2O_4$ . . . . 92,58 „

d) die Lösungswärme der gasförmig entwichenen CO_2 . . . . 6,20 „

Die gesammte Correctur beträgt also:

28,60 cal.,

woraus sich die Verbrennungswärme der Oxalsäure zu:

$$571,80 + 223,45 - 579,31 + 28,60 = 244,54 \text{ cal.},$$

oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht zu: *74,70* cal. ergibt.

II. Versuchsdauer 31 Minuten.

t	J (Ampères)	$\varDelta - J\varrho$ (Volt)	$J(\varDelta - J\varrho)$
0	0,34820	3,7966	1,3220
5	0,33575	3,8359	1,2879
10	0,33813	3,8217	1,2922
15	0,33864	3,8163	1,2924
20	0,34078	3,8040	1,2963
25	0,33972	3,7988	1,2905
30	„ „	3,7953	1,2893

$$\frac{1}{t}\int_0^t J(\varDelta - J\varrho)\,dt = 1,2929, \qquad \frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0,33901,$$

$$a\int_0^t J(\varDelta - J\varrho)\,dt = 568,50 \text{ cal.}$$

$$W = 559,16 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 58,83 mg.
Dem entsprechende Zersetzungswärme 223,56 cal.
Menge der verbrannten Oxalsäure 294,09 mg.
Menge des abgeschiedenen Kaliums 255,70 mg.
Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig	0,0506 g
gelöst	0,2341 „
	0,2847 g
berechnet	0,2876 „

Durch Auflösen beider Gleichungen:

$$x + y = 237,00, \qquad x + 2y = 255,70\,\frac{43,9}{39,08}$$

erhält man: $x = 186,4;$ $y = 50,6.$

Es beträgt die Neutralisationswärme:

a) der x Milligramme CO_2 zu $KHCO_3$ . . . . 46,67 cal.
b) der y Milligramme CO_2 zu K_2CO_3 . . . . 23,27 „
c) der verbrannten $H_2C_2O_4$ . . . . 92,58 „
d) die Lösungswärme der im Gaszustande entwichenen CO_2 . . . . 6,78 „

Die gesammte Correctur berechnet sich demnach zu:

29,42 cal.

Es beträgt daher die Verbrennungswärme der Oxalsäure:

$$559{,}16 + 223{,}56 - 568{,}50 + 29{,}42 = 243{,}64 \text{ cal.},$$

oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:

$$74{,}46 \text{ cal.}$$

III. Versuchsdauer 30 Minuten.

t	J (Ampères)	$\Delta - J\varrho$ (Volt)	$J(\Delta - J\varrho)$
0	0,36515	3,5993	1,3143
5	0,34968	3,7058	1,2958
10	0,34680	3,7114	1,2871
15	0,34432	3,7114	1,2780
20	0,34617	3,6874	1,2764
25	0,34060	3,6982	1,2596
29	0,34187	3,6808	1,2554

$$\frac{1}{t}\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 1{,}2778, \qquad \frac{1}{t}\int_0^t J\,dt = 0{,}34674,$$

$$\alpha\int_0^t J(\Delta - J\varrho)\,dt = 543{,}73 \text{ cal.}$$

$$W = 535{,}01 \text{ „}$$

Zersetzte Wassermenge 58,23 mg.

Dem entsprechende Zersetzungswärme 221,28 cal.

Menge der verbrannten Oxalsäure 291,10 mg.

Menge des abgeschiedenen Kaliums 253,10 „

Gefundene Kohlensäuremenge:

gasförmig	0,0495 g
gelöst	0,2319 „
	0,2814 g
berechnet	0,2847 g

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$x + y = 235{,}2, \qquad x + 2y = 253{,}10\,\frac{43{,}9}{39{,}03}$$

erhält man: $x = 185{,}73$; $y = 49{,}47$.

Es beträgt:

a) die Neutralisationswärme der x Milligramme CO_2 zu $KHCO_3$ . . . . 46,61 cal.

b) die Neutralisationswärme der y Milligramme CO_2 zu K_2CO_3 . . . . 22,75 „

c) die Neutralisationswärme der verbrannten Oxalsäure . . . . 91,69 „

d) die Lösungswärme der gasförmig entwichenen CO_2 . . . . 6,63 „

Die gesammte Correctur berechnet sich demnach zu:

28,96 cal.,

sodass die Verbrennungswärme der Oxalsäure:

$$535{,}01 + 221{,}28 - 543{,}73 + 28{,}96 = 241{,}52 \text{ Cal.}$$

oder für ein in Milligrammen ausgedrücktes Moleculargewicht:

74,49 cal.

beträgt.

Es ergibt sich also im Mittel dieser drei Bestimmungen die Verbrennungswärme der gelösten Oxalsäure zu gelöster Kohlensäure und Wasser gleich:

74,55 cal.

Berthelot erhielt bei der Oxydation der Oxalsäure mittelst Kaliumpermanganat:

71,1 cal.,

also eine beiläufig um 5 Proc. zu niedere Zahl. Thomsen bestimmte die Oxydationswärme mittelst unterchloriger Säure zu:

71,4 cal.,

woraus sich für die Verbrennungswärme der gelösten Säure zu Wasser und gasförmiger Kohlensäure:

62 cal.

ergeben, während dieselbe nach meinen Versuchen:

62,79 cal.

beträgt. Die Uebereinstimmung dieser beiden Zahlen ist als eine befriedigende zu bezeichnen.

Setzen wir mit Thomsen die Lösungswärme der wasserfreien Oxalsäure gleich:

−2,26 cal.,

so ergibt sich aus meinen Versuchen die Verbrennungswärme der festen Oxalsäure zu:

60,53 cal.,

also die Bildungswärme aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff zu:

202,12 cal.

Aus der von Thomsen gefundenen Verbrennungswärme berechnet sich für die Bildungswärme der festen Säure der Werth:

202,43 cal.,

also in sehr guter Uebereinstimmung mit der von mir gefundenen Bildungswärme.

Angesichts dieser Uebereinstimmung zweier nach ganz

verschiedenen Methoden erhaltenen Werthe muss die von Stohmann gefundene Verbrennungswärme:

51,39 cal. sein,

woraus sich die Bildungswärme zu:

210,78 cal.

berechnet, als fehlerhaft bezeichnet werden.

Ich betrachte es als ein Hauptresultat dieser stellenweise recht mühsamen Experimentaluntersuchung, dass sich durchweg, soweit eine directe Vergleichung möglich war, eine Bestätigung der Thomsen'schen Versuchsdaten ergeben hat. Ich gestehe, dass ich dieses Resultat bei der vollendeten experimentellen Sicherheit und Umsicht des verdienstvollen dänischen Forschers vorhergesehen habe, und ich wäre erfreut, wenn diese bescheidene Untersuchung dazu beiträge, die heftige Polemik, die man gegen seine Resultate beliebte, auf ihr richtiges Maass zurückzuführen, soweit sie sich auf die directen Versuchsergebnisse bezog.

Graz, im März 1889.

V. *Zerstäuben der Körper durch das ultraviolette Licht; von Philipp Lenard und Max Wolf.*

(Hierzu Taf. V Fig. 3.)

---

1. Hertz' Entdeckung einer Wirkung des ultravioletten Lichtes auf die Schlagweite electrischer Funken [1]) folgte eine Reihe von Untersuchungen, in denen diese Wirkung näher studirt wurde. Es fand sich, dass das Licht nicht auf das Gas zwischen den Electroden und nicht auf die Anode, sondern blos auf die Kathode wirkt (E. Wiedemann und Ebert) [2]), dass es also den Uebergang von negativer Electricität in die Luft veranlasst, wo er sonst nicht stattgefunden hätte. Man fand, dass auch negative Electricität von geringer Spannung durch ultraviolette Bestrahlung in die Luft entladen wird

1) Hertz, Wied. Ann. **31**. p. 983. 1887.
2) Wiedemann u. Ebert, Wied. Ann. **33**. p. 241. 1888.

(Hallwachs)[1]) und sich nach den Leitern der Umgebung begibt. So kam man dazu, aus zwei durch Luft getrennten Metallen, deren eines bestrahlt wurde, eine „photoelectrische Zelle“ zusammenzusetzen (Stoletow).[2])

Der letzte Fortschritt wurde von Hallwachs[3]) und Righi gemacht, welche fanden, dass auch ein unelectrischer Körper durch blosse Bestrahlung zur Kathode wird, d. h. dass er negative Electricität von sich abgibt und also selbst positiv electrisch zurückbleibt. Righi hat diese Wirkung einer sehr genauen Untersuchung unterworfen, und man findet in seiner Abhandlung[4]) auch die gesammte Literatur sorgfältig zusammengestellt. Er fand, dass ein Körper, der durch das ultraviolette Licht negative Electricität abgibt, dabei zurückgestossen wird, während die von ihm abfliegenden Träger der negativen Electricität längs der Kraftlinien nach den Leitern der Umgebung ziehen. Ueber die Natur dieser abgehenden Träger der Electricität sagt Righi: „Aus noch unbekannten Gründen veranlasst das ultraviolette Licht, wenn es auf ein Metall fällt, die Gastheilchen nächst dessen Oberfläche, oder die an dieser adhärirenden Gastheilchen, sich mit negativer Ladung zu entfernen, den Leiter positiv electrisch zurücklassend.“

2. Wir hatten uns, insbesondere aus Nahrwold's vorsichtigen Untersuchungen[5]), die Meinung gebildet, Gase könnten niemals electrisch geladen werden, und auch kein Theilchen derselben wäre im Stande, irgend eine Quantität Electricität aufzunehmen. So oft in einer Gasmasse eine electrische Ladung gefunden wurde, liess sich nachweisen, dass sie Staub enthielt, und es war nicht möglich, eine Ladung anders hineinzubringen, als indem man Staub in dieselbe brachte. Staub kann electrisirt werden, ein Gas nicht.

So kamen wir dazu, zu denken, das was von dem ultravioletten Lichte veranlasst würde, ein bestrahltes Metall mit negativer Ladung zu verlassen, müsse das zerstäubte Metall

---

1) Hallwachs, Wied. Ann. **33.** p. 301. 1888.
2) Stoletow, Compt. rend. **106.** p. 1149. 1888.
3) Hallwachs, Wied. Ann. **34.** p. 731. 1888.
4) Righi, Mem. della Reale Acad. di Bologna. (4) **9.** p. 369. 1888.
5) Nahrwold, Wied. Ann. **31.** p. 448. 1887 u. **35.** p. 107. 1888.

sein, oder mit anderen Worten: das ultraviolette Licht zerstäube die Körper.

Unsere Vermuthung wurde durch die folgenden Versuche bestätigt.

3. Um das Weggehen von Metalltheilchen durch die ultraviolette Bestrahlung nachzuweisen, versuchten wir zuerst, dünne Metallschichten auf Glas in einer Bogenlampe längere Zeit zu beleuchten, um ein Dünnerwerden an den bestrahlten Stellen zu erzielen, das in der Durchsicht hätte wahrgenommen werden können. Eine Gewichtsabnahme nachzuweisen, konnten wir in einigermassen annehmbaren Zeiträumen nicht erwarten.

Wir klebten Goldblatt (etwa 70.10^{-6} mm dick) mit einem zähen Fett auf Glas, beschatteten es an einigen Stellen durch in 2 mm Abstand übergelegte und mit dem Goldblatt leitend verbundene Stanniolstege und verschlossen das Ganze durch einen Gypsdeckel staubdicht. Ein zweites ähnliches Goldblatt war mit einem Glimmer bedeckt, welcher in einem Ausschnitt eine Quarzplatte trug, unter der sich wieder eine durch Stanniol beschattete Stelle befand. Ebenso waren noch viel dünnere, niedergeschlagene Gold- und Silberschichten hergerichtet. Eine versilberte Platte war ferner zur Hälfte galvanisch verkupfert. Die Grenze zwischen Kupfer und Silber war genau markirt, und der davorstehende Quarz war so gerichtet, dass die Grenze zwischen Quarz und Glimmer gerade auf die von Kupfer und Silber projicirt wurde, das Silber also kein Ultraviolett erhalten konnte. Endlich war eine kreisförmige Goldplatte auch durch Glimmerblatt mit Quarzfenster bedeckt. Drähte, welche das Ganze zusammenhielten, gingen über den Quarz hinweg und beschatteten diesen an einzelnen Strichen.

Bei allen diesen Apparaten waren nach der Belichtung in der Bogenlampe, die ca. 50 Stunden dauerte, im wesentlichen zwei verschiedene Wirkungen zu bemerken: 1) Dort, wo die Schichten ultraviolettes Licht erhalten hatten, war im reflectirten Lichte ein Matt- oder Rauhwerden der Oberfläche zu constatiren, die Quarze und Stege also abgebildet. Im durchgehenden Lichte sah man nichts verändert. Dort, wo die Schichten kein ultraviolettes Licht erhalten hatten (es waren auch Glasstege angebracht), war kein Rauherwerden der Oberfläche eingetreten, sondern sie hatte ihr ursprüngliches Aus-

sehen bewahrt. Bei der kreisförmigen Goldplatte waren die Stellen, wo der Quarz selbst durch die Drähte von aussen beschattet war, als unverändert gebliebene Striche abgebildet, während die übrigen Theile mit Staub bedeckt waren. 2) Die Grenze zwischen Kupfer und Silber war etwas gewandert, und zwar hatte sich das bestrahlte Kupfer auf die Seite des unbestrahlten Silbers hinübergezogen.

Aus diesen Beobachtungen liess sich noch kein unmittelbarer Schluss ziehen; wir werden aber im Folgenden sehen, dass sich diese zwei Wirkungen nothwendig ergeben mussten.

4. Wir schlugen einen anderen Weg ein und suchten den Staub der bestrahlten Körper direct auf seinem Wege durch die Luft nachzuweisen, und dazu verwandten wir als handlichstes Reagenzmittel auf feinen Staub den Aitken-Helmholtz'schen Dampfstrahl.[1])

Unsere Lichtquelle hierbei bildeten bei den meisten Versuchen die Funken eines grossen Ruhmkorff-Inductors zwischen spitzen Zinkelectroden. Der Unterbrecher gab 32 Funken in der Secunde; zwei grosse Leydener Flaschen von zusammen 0,01 Mikrofarad Capacität waren eingeschaltet, und es wurde volle Schlagweite von 12 mm angewandt. Den primären Strom lieferten sechs Bunsenelemente. Wir haben aber eine Reihe unserer Versuche auch mit electrischem Lichte zwischen Zink und Kohle (nach Righi[2])) ausgeführt, resp. wiederholt, welches eine mächtige ultraviolette Lichtquelle abgibt, während das gewöhnliche electrische Licht (ca. 65 Volt Klemmspannung in jedem Falle) ärmer an ultravioletten Strahlen als das Funkenlicht ist. Magnesiumlicht enthält noch weniger dieser Strahlen. Das Funkenlicht enthält verhältnissmässig am wenigsten längere Wellen und ist dadurch sehr vortheilhaft, indem es weder das Auge blendet, noch nahestehende Apparate durch Strahlung erwärmt.

Die Lichtquelle befand sich immer vor einem genügend grossen Zinkschirm, in dessen Mitte ein Loch von 3 cm Durchmesser ausgeschnitten war, das wir durch verschiedene Quarzlinsen oder Platten, resp. Gyps staubdicht verschlossen, und

1) Aitken, Trans. Roy. Soc. Edinburgh. 30. p. 337. 1881. — R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 32. p. 1. 1887.

2) Righi, l. c. p. 379.

durch welches das Licht zu den zu bestrahlenden Körper austrat. Bei Benutzung der Inductionsfunken bedeckten wir die Oeffnung ausserdem öfters noch mit einem Drahtgitter (wie der Schirm zur Erde abgeleitet), um uns zu überzeugen, ob etwa durch die Oeffnung dringende electrische Oscillationen von Einfluss waren, konnten aber nie etwas bemerken.

Zum Vergleiche der ultravioletten Intensitäten der verschiedenen Lichtquellen stellen wir den Hallwachs'schen Versuch[1]) mit denselben an. Eine blankgeputzte Zinkscheibe von 8 cm Durchmesser war verbunden mit Goldblattelectroskop und demselben ein Ausschlag von etwa —1000 Volts gegeben. Folgendes sind im Mittel die Zeiten, innerhalb deren sich dieser Ausschlag durch die Belichtung der Zinkplatte auf —200 Volts verringerte.

Zinkplatte	in	30 cm	Abstand	von	d.	Lichtquelle.	Gew. Kohlenbogen	17·2
„	„	„	„	„	„	„	Zink-Lichtbogen	2 3
„	„	„	„	„	„	„	Funkenlicht	10 7
„	„	10 cm	„	„	„	„	„	1 9

Mit dem Funkenlichte konnten wir einer viel kleineren unelectrischen Zink- oder Kupferplatte in 30—40 cm Abstand in einigen Secunden eine mit Säulenelectroskop stark bemerkbare positive Ladung ertheilen.

5. Bei unseren ersten Versuchen mit dem Dampfstrahl stiessen wir auf eine unerwartete Erscheinung. Befand sich nämlich hinter dem Zinkschirme mit dem Quarzfenster nichts als der Dampfstrahl, so erfolgte bei Belichtung Staubanzeige in demselben. Dieselbe wurde gänzlich verhindert durch Abschneiden des ultravioletten Lichtes mittelst eines zwischen Lichtquelle und Quarz geschobenen Glas- oder Glimmerstreifens. Es wurde also hier irgend ein Körper durch das ultraviolette Licht zerstäubt. Ob der Dampfstrahl vom Lichte getroffen wird oder nicht, war gleichgültig.

Wir versuchten nun, diesen Staub in einem grossen Glasballon, wie Aitken und Kiessling[2]), nachzuweisen. Dazu war in den Hals des Ballons ein Kautschukstopfen eingesetzt,

1) Hallwachs, Wied. Ann. **33.** p. 301. 1888.

2) Aitken, l. c. — Kiessling, Abhandl. d. Naturw. Vereins Hamburg-Altona. 8. Abth. I. 1884.

der eine weite Oeffnung zum Einlassen des Lichtes und zwei engere für zwei Glasröhren besass. In der weiten Oeffnung steckte ein kurzes Glasrohr, das an seinem inneren Ende luftdicht eine Quarzlinse angekittet trug. Durch die Röhren der engen Oeffnungen konnte man durch den Ballon Luft saugen, die vorher ein Wattefilter passirt hatte, und also ihn staubfrei machen. Im Ballon befand sich stets etwas Wasser. Um den Balloninhalt auf Staub zu prüfen, konnte man mit einer kleinen Druckpumpe staubfreie Luft hineinpressen und dann durch plötzliches Ausziehen eines Hahnkegels die Luft sich wieder ausdehnen lassen; der Wasserdampf der so übersättigten Luft condensirt sich dann an etwa vorhandenen Staubkernen und macht sie als Nebel sichtbar.

Nachdem der Ballon durch genügend langes Durchsaugen vollkommen staubfrei gemacht worden war, bedeckten wir die Oeffnung, durch die das Funkenlicht in den Ballon treten konnte, mit einer Glasplatte und liessen nun 10 m lang vor derselben die Inductionsfunken überspringen. Der Ballon erwies sich danach noch als vollkommen staubfrei. Nun wurde die Glasplatte, die bisher das ultraviolette Licht abhielt, weggenommen und das Licht 10 m lang wieder auffallen gelassen. Wurde jetzt der Ballon auf Staub geprüft, so zeigte sich starker Nebel. War bei diesem Versuche der Ballon durch einen zwischengesetzten Zinkschirm mit Gitter vor den electrischen Schwingungen geschützt, so war das Resultat dasselbe. (Wir prüften den Ballon vier Stunden nach diesem Versuche nochmals und fanden noch viel Staub darin.) In diesem Versuche wurde nichts an der inneren Oberfläche des Ballons vom Licht getroffen, ausser der Quarzlinse und der benetzten hinteren Glaswand des Ballons. Es erwies sich später, dass mit Wasser benetzte Körper keinen Staub abgeben, ausserdem zeigte eine noch näher der Lichtquelle als diese Glaswand im Ballon isolirt angebrachte Zinkplatte bei Bestrahlung durch die Quarzlinse kaum Spuren des Hallwachs'schen Effectes, sodass das ultraviolette Licht durch den gesättigten Dampf wohl ziemlich absorbirt war. Die Staubabgabe, die sich als Wirkung des ultravioletten Lichtes gezeigt hatte, konnte also blos von der inneren Quarzoberfläche ausgegangen sein. Ultraviolett durchstrahlter Quarz zerstäubt also an seiner hinteren Fläche.

Die Quarzlinse war in jedem Fall vorher mit Alkohol sorgfältig gereinigt, und es war darauf geachtet, dass sie sich nicht mit Feuchtigkeit beschlug.

Unter diesen Umständen konnten wir die Staubabgabe bestrahlter Körper im Ballon nicht untersuchen und kehrten daher zum Dampfstrahl zurück.

6. Wir haben den Weg, den der Staub vom Quarze aus nimmt, durch einige Versuche verfolgt. Eine Quarzplatte war staubdicht auf das Loch einer kreisförmigen Pappe gekittet und dieser Pappschirm so hinter den schützenden Zinkschirm gestellt, dass der Quarz dem Schirm abgewandt war und durch das Loch des Zinkschirmes bestrahlt werden konnte. Diese Anordnung trafen wir, um den Quarz von den im Zinkschirm verlaufenden electrischen Schwingungen (man konnte Funken von 1 mm Länge aus ihm ziehen, trotzdem er zur Erde abgeleitet war) zu entfernen und zugleich den Funkenstaub vom Dampfstrahl abzuhalten. Wurde der Quarz nun belichtet, so reagirte der Dampfstrahl überall hinter[1]) den Schirmen in der Umgebung des Quarzes. Ein Glasplättchen, ein wenig grösser als der Quarz, hinter diesen angelegt, verhinderte das Staubabgeben gänzlich.

Je weiter der Dampfstrahl vom Quarz entfernt war, um so später begann er nach Eintreten der Belichtung zu reagiren, und um so länger zeigte er nach Beendigung der Belichtung noch Staub an. Indem wir den Dampfstrahl hart am Schirm hinführten, fanden wir z. B. folgende Zeiten (Mittel):

Entfernung vom Quarz nach links	Zeit bis zum Eintritt d. Reaction	Dauer der Nachwirkung
0 cm	0,3^s	0,5^s
2	0,3	0,6
5	0,6	1,0
8	1,4	2,4
13	2,4	3,4
20	5,6	8,8
26	9,4	12,4

Indem wir den Dampfstrahl an verschiedene Orte hinter dem Schirm brachten, bemerkten wir oft deutlich die Richtung, von der her der Strahl zu reagiren begann. So reagirte er z. B. an einem Punkte unmittelbar hinter[1]) dem Quarz im

1) Siehe die Richtungen: links, vorn u. s. w. in der Fig. 3.

ersten Moment blos an der dem Quarz zugekehrten Seite. Befand er sich links von dieser Stelle und weiter vom Schirm entfernt, so reagirte er von der rechten Seite her, und befand er sich links, nahe am Schirm, so trat die Reaction von der dem Schirm abgekehrten Seite ein. Daraus war zu entnehmen, dass sich der Quarzstaub erst vom Quarz entfernte und dann erst seitlich in krummlinigen Bahnen gegen den Zinkschirm hin umbiegt. Diese Bahnen erinnern an den Verlauf der Kraftlinien, die von einem an der Stelle des Quarzes befindlichen electrischen Körper nach dem zur Erde abgeleiteten Zinkschirm gehen; sie werden nach den obigen Zahlen mit Geschwindigkeiten von 4—10 cm/sec durchlaufen.

Durch einen zwischen Quarz und Dampfstrahl passend eingeschobenen schmalen Glasstreifen konnten die Bahnen des Quarzstaubes abgeschnitten und der Dampfstrahl vor dem Staub geschützt werden. Dies Mittel wandten wir in allen späteren Versuchen an, um unabhängig vom Quarzstaub das Zerstäuben anderer Körper durch die Bestrahlung nachweisen zu können.

Die erste der bei unseren Versuchen mit den dünnen Schichten (3.) gefundenen zwei Wirkungen ist damit durch den Quarzstaub völlig erklärt.

Vielleicht steht die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf einen so wenig absorbirenden Körper mit dem von Warburg und Tegetmeier[1]) fast erwiesenen Vorhandensein einer kleinen Menge von kieselsaurem Natron im Quarz in Zusammenhang. Diese glasartige Verbindung absorbirt wohl Ultraviolett, ihre Molecüle, die sich im Quarz wie in einer Lösung vertheilt befinden, müssten daher durch die Bestrahlung in Bewegung gesetzt werden und könnten sich so sehr wohl als Staub aus dem Quarz entfernen. Dass Spuren absorbirender Körper in einer grossen Menge indifferentem Lösungsmittel vertheilt, durch Bestrahlung in heftige Schwingungen versetzt werden können, beweisen die phosphorescirenden Körper, von denen in vielen Fällen nachgewiesen worden ist, dass sie solche äusserst verdünnte Gemenge sind.

Wir haben seither den von der Quarzplatte abgehenden

1) Warburg und Tegetmeier, Gött. Nachr. Mai 1888. p. 210.

Staub kurz „Quarzstaub“ genannt, ohne natürlich damit etwas über seine Zusammensetzung aussagen zu wollen.

Es fiel uns auf, dass die Quarze, je länger sie schon bestrahlt waren, desto weniger unsere späteren Versuche mit dem Dampfstrahl durch ihren Staub störten. Als wir die Quarzlinse, nachdem sie am Ende unserer Versuche stundenlang in kleiner Entfernung dem Funkenlicht ausgesetzt gewesen war, wieder an den Ballon brachten, konnten wir in der That nicht mehr annähernd so viel Staub bekommen, wie vorher. Diese Abnahme würde im Obigen auch erklärt sein.

Parallel und senkrecht zur Axe geschnittene Quarze gaben in gleicher Weise Staub ab. Auch Gyps zerstäubte stark.

7. Um das Zerstäuben der Metalle nachzuweisen, benutzten wir die Anordnung der Fig. 3. Vor dem Schirm Z mit dem Quarzfenster Q stand die Lichtquelle L, dahinter zunächst der vor dem Quarzstaub schützende Glasstreifen G, von dem in der Figur nur die schmale Kante sichtbar ist, dann der Dampfstrahl D und endlich die zu bestrahlende Metallplatte P an isolirendem Stiele befestigt und verbunden mit einem Goldblattelectroskop E. Gewöhnlich war dies mit einer grossen Leydener Flasche (oder einer Zamboni'schen Säule) in Verbindung, sodass die Ladung, wenn negativ, trotz ultravioletter Belichtung constant blieb.

Der Dampfstrahl übte gar keine ableitende Wirkung aus. Er erhielt durch ein nahestehendes Fenster von rechts helles Tageslicht, während das Auge (a) von links nach einem an dem Rande des Fensters aufgehängten schwarzen Tuch visirte. Die empfindlichste Stelle des Dampfstrahls, d. i. wo er sich über der Ausströmungsöffnung eben zu verbreitern beginnt, wurde in die Höhe der ultraviolett belichteten Stelle der Metallplatte gebracht.

Liessen wir nun das ultraviolette Funkenlicht auf eine gut geschmirgelte und sorgfältig abgestaubte kreisförmige Zinkplatte P von 8 cm Durchmesser fallen — sie sei negativ electrisirt —, so trat starke Staubreaction im Dampfstrahl ein, indem er sein durchsichtiges, duftiges Aussehen verlor und dicht und weiss wurde.

Die Wirkung des Zinkstaubes auf den Dampfstrahl ist bedeutend stärker als die des Quarzstaubes. Beim Bogenlicht

zeigte sich dieselbe Erscheinung. Hier besonders war es sehr schön zu beobachten, wie der Dampfstrahl von der Seite der Zinkplatte her zu reagiren anfing, bis sich die Wirkung nach kurzer Zeit über den ganzen Dampfstrahl verbreitete.

Eine zwischen Lichtquelle und Zinkplatte eingeschobene Glas- oder Glimmerplatte hob die Wirkung wieder vollkommen auf, gerade so, wie wenn die Zinkplatte selbst entfernt wurde. Ebenso verschwand die Wirkung im Moment, in dem die Zinkplatte zur Erde abgeleitet wurde. Mit positiver Ladung der Zinkplatte war auch nie Staubreaction zu erhalten. Je stärker die negative Ladung, desto stärker war die Staubreaction.

Trennten wir die negativ electrische Zinkplatte und das Electroskop von der Electricitätsquelle, so konnten wir, indem wir die Spannung durch die Belichtung continuirlich abnehmen liesen, verfolgen, bis zu welchem Potential noch Wirkung auftrat. Wir konnten noch bei -300 Volts eine deutliche Staubwirkung sehen. Ueber ± 4000 Volts Spannung wandten wir nie an, meist sehr viel geringere.

Möglicherweise hätte die Staubreaction bei negativ electrischer Platte dadurch hervorgerufen sein können, dass die Wege des Quarzstaubes durch die Ladung der Platte nach dem Dampfstrahl gelenkt wurden. Wir befestigten deshalb auf der bestrahlten Fläche der Zinkplatte ein dünnes Glimmerblatt, welches dieselbe ganz bedeckte, und wiederholten den Versuch bei negativ electrischer Zinkplatte. Dann zeigte sich keine Staubreaction. Dieser Versuch beweist nicht nur, dass der Staub vom Zink herrührte, sondern auch, dass Glimmer bei Bestrahlung keinen wahrnehmbaren Staub abgibt. Glas zeigt ebenfalls keine Staubabgabe. Ebenso gab mit Fett oder Wasser bedecktes Zink keine Wirkung. Durch eine so dünne Wasserschicht musste das Ultraviolett (vgl. die Versuche von Bichat und Blondlot[1])) bis zum Zink gelangt sein; aber die Wasserschicht hielt den Zinkstaub zurück.

8. Wie mit Zink, versuchten wir die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf eine Reihe anderer negativ electrischer Metalle.

Zink, Quecksilber (Kupferplatte, vollkommen mit Queck-

1) Bichat und Blondlot, Compt. rend. **106.** p. 1349. 1888.

silber bedeckt), Platin, Messing, Kupfer, Zinn, Blei, Eisen, Gold, Silber zerstäubten alle, und soweit hier eine Schätzung möglich ist, in dieser Reihenfolge, sodass die besser reagirenden zuerst genannt sind.

Alle Metalle waren blank geschmirgelt und gut abgestaubt. Beim Platin versuchten wir, ob längeres heftiges Glühen im Gebläse die Wirkung verminderte; es war aber nicht der Fall. An keinem dieser Metalle konnten wir, wenn sie positiv geladen waren, eine Zerstäubung bemerken. Nur bei Anwendung des Zinkbogenlichtes gaben Gold und Silber positiv electrisch (+ 1000 Volts) der der Platte zugekehrten Seite des Dampfstrahles einen weissen Saum, welcher aber ziemlich unsicher auftrat.

9. Bei sehr empfindlichem Dampfstrahl konnten wir auch die Zerstäubung an unelectrischen Metallen nachweisen. Am stärksten zeigte dieselbe bei Funkenlicht eine dünne Kupferplatte von 5 cm Durchmesser. Auch hier wurde die Controle mit dem aufgesetzten Glimmerblatt ausgeführt, welche die Wirkung verhinderte, ebenso wie das Abschneiden des ultravioletten Lichtes mit Glas. Es war sehr nöthig, dem Kupfer eine völlig blanke Oberfläche zu geben; wurde unsere Platte nur durch eine Flamme gezogen, sodass eine kaum merkliche Oxydirung entstand, so zerstäubte sie erst dann wieder, nachdem sie frisch geschmirgelt (und gereinigt) war.

Hier wurden noch einige bemerkenswerthe Beobachtungen gemacht. Wurde die Scheibe von links nach rechts[1]) an dem Dampfstrahl vorbei langsam durch den ultravioletten Lichtkegel durchgeschoben, so zeigte sich die stärkste Wirkung schon, wenn auch nur ein kleiner Theil des rechten Randes der Scheibe beleuchtet war. In dieser Stellung stand der Dampfstrahl ungefähr vor der Mitte der Kupferscheibe. War die Platte so weit geschoben, dass das Licht nur noch auf den folgenden (linken) Rand der Scheibe fiel, so war keine Wirkung mehr zu bemerken. Dies Verhalten deutet darauf hin, dass der Staub vom belichteten Theile aufsteigend sich zum unbelichteten hinbewegte[2]), wobei er also in der ersten Stellung

1) Siehe die Richtungen: links, vorn u. s. f. in der Fig. 3.

2) Vgl. unser zweites Resultat mit den dünnen Schichten (3.).

durch den Dampfstrahl gehen musste, in der letzten nicht. Mit grossen (unelectrischen) Kupferplatten konnten wir keine Wirkung sehen, vermuthlich deshalb, weil der Staub sich alsbald über einen zu grossen Raum verbreitete. — Diese Erscheinungen deuten darauf hin, dass der Staub die Platte electrisch verlässt und dann, indem er von derselben angezogen wird, sich zum unbelichteten Theile derselben hinbewegt.

Auch Eisen und Gold schienen im Funkenlichte unelectrisch ziemlich zu zerstäuben, während Zink, Zinn und Blei keine Wirkung zeigten.

Im Zinkbogenlichte dagegen sahen wir bei unelectrischem Silber und Gold sehr starke Wirkung, und wieder war dieselbe Eigenthümlichkeit, wie oben bei Kupfer, zu beobachten. Zink gab auch hier keine Wirkung.

10. Es erschien uns anfangs sehr zweifelhaft, ob das Ultraviolett auch eine Flüssigkeitsoberfläche zu zerstäuben im Stande sei. Da jedoch auch bei einigen stark absorbirenden Flüssigkeiten die electrische Wirkung des ultravioletten Lichtes nachgewiesen worden ist (Stoletow[1]) und Wiedemann und Ebert[2]), so versuchten wir sie auch auf Zerstäubung, indem wir, wie es Stoletow gethan, Filtrirpapierscheiben auf eine Metallscheibe legten, sodass sie die letztere vollkommen überdecken, und sie dann mit den betreffenden Flüssigkeiten so stark tränkten, dass diese abtropften. Wir konnten so den Flüssigkeitsoberflächen leicht eine electrische Ladung ertheilen. Die Isolation war immer vollkommen, wenn nicht Feuchtigkeit an den isolirenden Halter der Metallplatte kam.

Dass das Filtrirpapier selbst keinen Staub abgab, überzeugten wir uns vorher.

Concentrirte wässerige Fuchsinlösung gab negativ electrisch (—2500 Volts) vortreffliche Staubwirkung. Unelectrisch und positiv electrisch gab Fuchsin keinen Staub ab.

Concentrirte wässerige Methylviolettlösung zeigte auch negativ electrisch ganz vortreffliche Staubwirkung im Ultraviolett.

Wasser gab keine Wirkung, auch mit Zinkbogenlicht nicht, gleichgültig ob electrisch oder unelectrisch.[3]) Ebenso gaben

1) Stoletow, Compt. rend. 106. p. 1593. 1888.
2) E. Wiedemann u. Ebert, Wied. Ann. 35. p. 211. 1888.
3) Einigemal brachten wir an den vor Quarzstab schützenden Glas-

Nigrosin in concentrirter etwas alkoholischer und in ganz verdünnter Lösung, sowie Eosin in concentrirter Lösung keine wahrnehmbare Zerstäubung.

Bei solchen Versuchen überzeugten wir uns immer von der Empfindlichkeit des Dampfstrahls dadurch, dass wir eine Kupfer- oder Zinkscheibe, die an einem seitlich an ihnen angebrachten Stiel gehalten wurden, für einen Moment auf die bestrahlte Flüssigkeitsscheibe auflegten, und nahmen nur dann ein negatives Resultat an, wenn bei dieser Controle starke Staubwirkung auftrat. War das nicht der Fall, so mussten wir die Versuche unterbrechen und den Raum einige Zeit lüften, worauf wieder volle Empfindlichkeit eintrat.

Frische Luft ist die Hauptbedingung für eine brauchbare Empfindlichkeit des Dampfstrahls. Auch die Temperatur ist von einigem Einfluss, wir fanden 18—25° C. als passend. Sehr störend wirkte beim Zinkbogenlicht der Zinkoxydrauch, der auch eine schmerzhafte Augenentzündung hervorruft.

11. Mit denselben Lösungen auf Filtrirpapierscheiben, mit denen die Zerstäubungsversuche gemacht waren, stellten wir dann auch den Hallwachs'schen Versuch an. Entfernung der Scheibe von den Funken 30 cm. Wir geben die Zeiten (Mittel), in denen Platte und Electroskop von —1000 auf —200 Volts entladen wurden.

	Funkenlicht	Zinkbogenlicht
Fuchsin	94"	16,4"
Methylviolett	79	—
Wasser	∞	∞
Nigrosin	∞	—
Eosin	∞	—
Zink	11	2,3

Es zerstäubten also nur die Flüssigkeiten im Ultraviolett, die auch den Hallwachs'schen Effect gaben. Bemerkenswerth ist es, dass nur an der Oberfläche eben dieser beiden

streifen ein Stanniolblättchen, welches entgegengesetzt der bestrahlten Platte electrisirt wurde, in der Absicht an, den von der belichteten Platte abgehenden Staub nach dem Dampfstrahl zu concentriren Hier erhielten wir mit Wasser eine sehr schwache, aber ganz regelmässige Staubwirkung, und zwar bei negativer wie positiver Electrisirung. — Eine der Staubreaction ähnliche, aber sehr viel schwächere Wirkung trat bei feuchten, negativ electrischen Metallen, wenn sie bestrahlt waren, dann auf, wenn sie entladen wurden.

Flüssigkeiten Metallglanz (Oberflächenfarbe) zu sehen war. Jedoch wurde z. B. Nigrosin im Hertz'schen Versuch von Wiedemann und Ebert[1]) bei allerdings viel höheren Spannungen auch sehr wirksam gefunden.

12. Wir haben also nachgewiesen, dass Körper durch ultraviolette Bestrahlung zerstäubt werden. Metalle gut, Isolatoren schlecht oder unmerkbar; bei Metallen begünstigt negative Electrisirung die Erscheinung. Auch Flüssigkeiten geben Staub ab, wenn negativ electrisch.

Die Annahme, dass Theilchen des umgebenden Gases — d. h. eines Körpers, dem man noch nie eine electrische Ladung beibringen konnte — durch Licht veranlasst würden, mit negativer Ladung den Körper zu verlassen, ist dadurch überflüssig geworden, und man braucht nur anzunehmen, dass der von uns beobachtete Staub mit negativer Ladung den Körper verlässt, um durch die Zerstäubung im ultravioletten Licht auch dessen electrische Wirkungen verstehen zu können.[2])

Auch in allen übrigen uns bekannten Fällen, wo ein Körper zerstäubt wird, geht der Staub mit negativer Electricität von ihm weg. So zeigte Nahrwold[3]), dass der Staub eines durch Glühen zerstäubenden, reinen, zur Erde abgeleiteten Platindrahtes negativ electrisch ist. Wasserstaub, mechanisch durch Bewegung, z. B. in Wasserfällen, entstanden, wurde immer negativ electrisch gefunden.[4]) Andere Wege, Körper ohne chemische Processe oder directe electrische Einwirkung fein zu zerstäuben, sind unseres Wissens nicht von einem derartigen Gesichtspunkt aus untersucht.

Es sei uns schliesslich gestattet, Hrn. Prof. Quincke für seine liebenswürdige Unterstützung, und Hrn. Carl Fuchs, der uns in seiner Eisenbahnwagenfabrik in aufopfernder Weise electrisches Licht zur Verfügung stellte, unseren herzlichen Dank auszusprechen.

Heidelberg, Phys. Inst., März 1889.

1) Wiedemann u. Ebert, Wied. Ann. 35. p. 212. 1888.

2) Angenommen, dass die Sonne eine ultraviolette Lichtquelle und negativ electrisch sei, so erscheint die Schweifbildung des Kometen in Zusammenhang mit dem Zerstäuben durch ultraviolettes Licht. Dass vom Kern ausgehender electrischer Staub sich in Form der Kometenschweife fortbewegen wird, hat schon Bessel berechnet.

3) Nahrwold, Wied. Ann. 35. p. 107. 1888.

4) Riess, Reibungselectricität 2. p. 525. 1853.

VI. *Thermoströme zwischen Zinkamalgam und Zinkvitriol; von K. A. Brander.*

Bekanntlich beeinflusst Wärme die electromotorische Kraft. Wenn man die eine von zweien in eine Flüssigkeit getauchten Platten erwärmt, so entsteht dadurch, sobald die Platten miteinander verbunden werden, ein Strom, dessen Stärke theils von der Beschaffenheit der Platten und der Flüssigkeit, theils von dem Temperaturunterschiede der Platten abhängig ist. Diese Erscheinung ist oft untersucht worden; unter anderen haben Lindig[1]), Gore[2]), Bouty[3]) hierüber sehr umfassende Untersuchungen angestellt. Zuletzt hat Ebeling[4]) mit noch grösserer Genauigkeit speciell die Abhängigkeit der Thermokraft von dem Concentrationsgrade untersucht. Die meisten, wie auch Ebeling, haben ausserdem die Grösse der thermoelectrischen Kraft, die hervorgerufen wird durch die Temperaturdifferenz von 1° C. bei den Electroden, bestimmt, niemand hat aber genau bewiesen, dass die thermoelectrische Kraft unter gewissen Umständen und innerhalb gewisser Grenzen proportional der Temperaturdifferenz wächst.

Um auf das Genaueste den Gang der Erscheinung verfolgen und zugleich an einem beliebigen Zeitpunkte die Grösse der electromotorischen Kraft messen zu können, wandte ich folgende Methode an: Zinkvitriollösung wurde in zwei durch einen Heber verbundene Glasgefässe gegossen, deren jedes ein Thermometer und eine amalgamirte Zinkelectrode enthielt. Das eine stand auf einem hölzernen Schemel in einem allmählich erwärmten Wasserbade. Das Wasser im Bade wurde während des Versuchs fleissig umgerührt und dadurch eine gleichmässige Temperaturerhöhung in der ganzen Flüssigkeitsmasse zuwege gebracht. Das zweite Gefäss

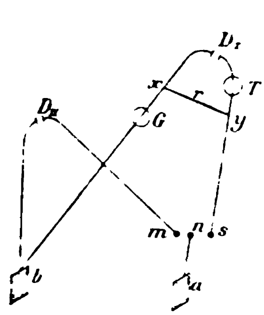
1) Lindig, Pogg. Ann. **123.** p. 1. 1864.

2) Gore, Phil. Mag. (4) **13.** p. 1. 1857; **43.** p. 54. 1872. Proc. Roy. Soc. **27.** p. 513. 1878; **29.** p. 472. 1879; **31.** p. 244. 1880.

3) Bouty, Compt. rend. **90.** p. 917. 1880. Journ. de phys. **9.** p. 306. 1880.

4) Ebeling, Wied. Ann. **3.** p. 530. 1887.

befand sich in einem anderen Wasserbade von derselben Temperatur, wie die Zimmertemperatur, und um die Wirkung der von dem anderen Bade ausgestrahlten Wärme auf das kalte Bad zu verhindern, wurde letzteres mit einer weiten Pappscheibe umgeben und ein Brett zwischen beide Bäder gestellt. An den Thermometern konnte $^1/_{100}{}^0$ C. mit Sicherheit abgelesen werden; die Electroden waren spiralförmig gekrümmt und die Enden des Hebers mit einer Blase geschlossen, um einen Strom von dem einen Gefässe zum anderen zu verhindern. Die Messung der electromotorischen Kraft geschah in folgender Weise: Bereits Tags vorher wurden alle Apparate in Ordnung gestellt, damit die Electroden und die Flüssigkeit vollständig gleiche Temperatur in allen Gefässen hätten. Der Versuch selbst begann mit langsamer Erwärmung des einen Wasserbades und fleissigem Umrühren des Wassers in demselben. Während diese Erwärmung vor sich ging, wurden die Punkte x und y (s. Fig.) recht oft miteinander unmittelbar vereinigt, also ohne r, wodurch der Strom nur der Leitung *a-n-s-y-G-b-a* folgte, aber nur so lange jedesmal, dass man eben Zeit hatte, den ersten Ausschlag am Galvanometer abzulesen, worauf diese Verbindung von neuem unterbrochen und die Temperatur an beiden Thermometern unverzüglich abgelesen wurde. Dieses Verfahren ward so oft erneuert, dass durchschnittlich zwei bis drei Beobachtungen in einer Minute geschahen. Da der Strom von den Zn-Amalgam-Electroden demgemäss nur einige Augenblicke geschlossen gehalten wurde, und auch der Galvanometer mit so grossem Widerstande versehen war (24690 S.), dass die Stromintensität sehr klein wurde, so konnte man beinahe sicher sein, dass keine Polarisation in den Platten entstand. Der grosse Widerstand im Galvanometer diente ausserdem dazu, die Galvanometerausschläge unabhängig von derjenigen Widerstandsverminderung in der Strombahn zu machen, welche durch das von der Wärme verursachte Anwachsen der Leitungsfähigkeit



bei der Zinksulfatlösung entstand. Vier- bis fünfmal während des Versuchs wurde ausserdem die electromotorische Kraft nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode derart gemessen, dass die Punkte n und s vermittelst einer mit metallenen Contacten versehenen Wippe verbunden und in $x-y$ so viel Widerstand eingefügt wurde, dass das Element D_I^1 nahezu $e_{b/a}$ compensirte. Um nun das Galvanometer dazu zu bringen, vollständige Stromlosigkeit zu zeigen, ward der Widerstand $x D_I y$ vermittelst eines Rheostaten vergrössert und hierauf der Ausschlag auf der Tangentenbussole T abgelesen. Bezeichnet man die solchergestalt gefundene Intensität mit i und den Widerstand in $x-y$ mit r, so ist:

$$e_{b/a} = i \,.\, r.$$

Der Rheostat bestand aus einem gewöhnlichen Rheostatkasten, der Widerstand r aber aus übersponnenem Neusilberdraht, welcher auf Ebonitstücken gewickelt war. Mit Hülfe solcher speciell zu diesem Zweck hergestellten Widerstände und durch Anwendung von Quecksilbercontacten konnte der Widerstand in $x-y$ genauer als mit einem gewöhnlichen Rheostatenkasten gemessen werden. In der folgenden Tabelle bezeichnet $t_w - t_k$ die Temperaturdifferenz zwischen der warmen und kalten Electrode; in diesen Zahlen sind bereits die Correcturen für die Thermometer und auch diejenige enthalten, welche wegen des Herausragens der Quecksilbersäule des recht langen Thermometers aus der erwärmten Flüssigkeit erforderlich war. Die Zahlen u_g in der folgenden Columne zeigen die beobachteten Galvanometerausschläge an, welche alle mit keinem Zeichen versehen sind, weil der Strom während des ganzen Versuchs derselben Richtung folgte, nämlich von der kalten Electrode durch die Flüssigkeit zu der warmen. u_g' bezeichnet die berechneten Galvanometerausschläge. Letztere wurden erhalten, indem man annahm, der Strom nehme zu bis $t_w - t_k = 20{,}45$ nach der Formel $u_g = a(t_w - t_k)$, und nachher aus den beobachteten Galvanometerausschlägen den Werth von a berechnete. Die folgende Columne enthält den Unterschied zwischen den beobachteten und den berechneten Galvanometerausschlägen. E_K bezeichnet die vermittelst der Compensationsmethode erhaltene electromotorische Kraft in Volts. Bei

diesem Versuch war das specifische Gewicht der Zinkvitriollösung 1,060 ($t = 18,6^0$ C.), die Electroden hatten eine Temperatur von 18,5° C., wobei kein Ausschlag am Galvanometer auftrat, obgleich dasselbe so empfindlich war, dass 1 Scalentheil $= 0,0_3 \, 243\,54$ Volts. Die Empfindlichkeitsbestimmung geschah vermittelst eines Daniell'schen Elements ($ZnSO_4$ und $CuSO_4$), dessen electromotorische Kraft ich nicht Gelegenheit hatte, besonders zu bestimmen, für welche ich indess den von Hrn. H. F. Weber[1]) gefundenen Werth:

$$E_D = 10,954 \, . \, 10^4 \frac{cm^{3/2} g^{1/2}}{sec^2}$$

annahm. Freilich waren die Flüssigkeiten von demselben Concentrationsgrade, wie Hr. Weber angab, aber die Metalle waren alt und angegriffen, wenn auch gereinigt, welcher Umstand möglicherweise etwas auf E_D hat einwirken können. (Siehe die folgende Tabelle I.)

Die Werthe für $u_g - u_g'$ sind so klein und abwechselnd positiv und negativ, dass sie recht gut als durch wirkliche Beobachtungsfehler entstanden sein können. Es lässt sich aus diesen Resultaten der Schluss ziehen, dass die electromotorische Kraft proportional den Temperaturdifferenzen der Electroden wuchs, wenigstens bis $t_w - t_k = 20,45$. Später dagegen, bei grösseren Temperaturdifferenzen, scheint die electromotorische Kraft, d. h. die Galvanometerausschläge, schneller als die Temperaturdifferenzen angewachsen zu sein. Eine schnellere Zunahme der Galvanometerausschläge könnte zwar auch dadurch erfolgen, dass der Widerstand des $ZnSO_4$ sich vermindert hatte, aber im vorliegenden Falle wirkte dies doch höchst unbedeutend, weil der Widerstand im Galvanometer, wie bereits gesagt, 24690 S.-E. und im Voltameter nur 143 Ohm war.

1) H. F. Weber, Vierteljahrsschr. d. Zürich. naturf. Ges. 1877.

Tabelle I.

Die thermoelectrische Kraft zwischen Zn-Amalgam und $ZnSO_4$.

$t_w - t_k$	u_g	u'_g	$u'_g - u_g$	E_K	$t_w - t_k$	u_g	u'_g	$n'_g - u_g$	E_K
1,14	3,9	3,709	−0,191		18,79	60,9	61,131	+0,231	
1,40	4,7	4,555	−0,145		19,09	62,2	62,107	−0,093	
1,65	5,3	5,368	+0,068		19,36	—	—	—	0,014 392 6
1,92	6,3	6,246	−0,054		19,92	64,8	64,808	+0,008	
2,33	7,4	7,580	+0,180		20,45	66,2	66,532	+0,332	
2,51	8,0	8,166	+0,166		20,61	67,2			
2,82	9,3	9,174	−0,126		20,96	68,0			
3,12	10,1	10,151	+0,051		21,18	69,1			
3,23	10,6	10,509	−0,091		21,68	70,5			
3,61	11,6	11,745	+0,145		22,06	71,4			
4,02	13,2	13,078	−0,122		22,28	72,5			
4,51	14,7	14,673	−0,027		22,62	73,2			
4,82	15,5	15,681	+0,181		23,10	75,2			
5,15	16,8	16,755	−0,045		23,55	76,6			
5,52	17,7	17,959	+0,259		23,92	77,5			
6,03	19,8	19,618	−0,182		24,26	78,7			
6,56	21,1	21,342	+0,242		24,56	79,9			
7,13	23,1	23,197	+0,097		25,01	81,2			
7,45	24,4	24,238	−0,162		25,48	82,8			
7,96	25,6	25,897	+0,297		25,81	83,9			
8,32	27,3	27,068	−0,232		26,62	—	—	—	0,019 792 0
8,61	27,8	28,012	+0,212		26,91	87,6			
8,94	29,3	29,086	−0,214		27,32	88,7			
9,22	30,2	29,996	−0,204		27,85	90,5			
9,41	30,5	30,614	+0,114		28,16	91,6			
10,08	32,9	32,794	−0,106		28,35	92,3			
10,71	34,8	34,844	+0,044		28,90	93,8			
10,99	35,6	35,755	+0,155		29,12	94,9			
11,51	37,6	37,447	−0,153		29,49	95,8			
11,62	37,8	37,804	+0,004		29,81	97,2			
12,03	39,3	39,138	+0,162		30,16	98,5			
12,43	40,4	40,441	+0,041		30,56	99,8			
12,90	41,8	41,969	+0,169		30,97	101,3			
13,44	43,9	43,726	−0,174		31,33	102,7			
13,61	44,7	44,279	−0,421		31,49	103,2			
13,59	45,1	45,385	+0,285		32,30	—	—	—	0,024 283 1
14,32	46,7	46,589	−0,111		32,62	107,5			
14,85	48,1	48,313	+0,213		32,90	108,5			
15,32	49,9	49,842	−0,058		33,16	109,3			
15,76	51,2	51,273	+0,073		33,42	110,2			
16,03	52,0	52,152	−0,048		33,88	111,8			
16,33	53,2	53,128	−0,072		34,39	—	—	—	0,025 947 3
16,65	54,1	54,169	+0,069		34,65	114,2			
16,92	55,0	55,047	+0,047		34,92	115,1			
17,31	56,2	56,316	+0,116		35,18	115,7			
17,59	57,1	57,227	+0,127		35,41	117,1			
17,89	58,0	58,203	+0,203		35,86	118,7			
18,08	58,8	58,829	+0,021		36,07	119,6			
18,27	59,1	59,440	+0,340						

Obschon es nicht meine Absicht war, speciell zu untersuchen, inwiefern die thermoelectrische Kraft von dem Concentrationsgrade der Flüssigkeit abhängig wäre, so wurde doch ein ähnlicher Versuch wie der vorhergehende mit einer Zinkvitriollösung vom specifischen Gewicht 1,025 ($t = 17,9^0$ C.) gemacht. Die Ergebnisse von vier Messungen sowohl bei diesem als beim vorhergehenden Versuch sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle II.

Die thermoelectrische Kraft für zwei $ZnSO_4$-Lösungen von verschiedenem Concentrationsgrade.

$t_w - t_k$	$ZnSO_4$. Spec. Gew. 1,060		$t_w - t_k$	$ZnSO_4$. Spec. Gew. 1,205	
	E_K	E_K pro 1° C.		E_K	E_K pro 1° C.
19,36	0,014 392 6	0,000 743 4	18,53	0,014 319 9	0,000 772 8
26,62	0,019 792 0	0,000 743 5	23,26	0,017 975 3	0,000 772 8
32,30	0,024 283 1	0,000 751 8	29,12	0,022 763 1	0,000 781 7
34,39	0,025 947 3	0,000 752 5	35,22	0,027 584 3	0,000 783 4

Nach diesen Versuchen zu urtheilen, würde also die thermoelectrische Kraft mit der Concentration wachsen. Vergleichshalber mögen hier noch angeführt werden die von verschiedenen Forschern gefundenen Werthe der electromotorischen Kraft, welche einer Temperaturdifferenz von 1° C. bei Electroden von Zn-Amalgam in $ZnSO_4$lösung entspricht.

Tabelle III.

	E_K pro 1° C.	Spec. Gew.	Temp.
Lindig . . .	0,000 62	?	60°
Hoorweg . .	0,004 2	?	10
Bouty	0,000 718 7	1,17	0–60°
	0,000 677 7	1,32	0–60°
	0,000 691 9	1,40	0–60°
Ebeling . .	0,000 780 3	1,0591	20°
	0,000 788 0	1,1091	„
	0,000 796 7	1,2009	„
	0,000 799 6	1,2385	„

VII. *Ueber die Artunterschiede der positiven und negativen Electricität; von Friedrich Wächter.*

(Hierzu Taf. V Fig. 4—8.)

---

§ 1. Unter dem Ausdrucke „Artunterschiede der positiven und negativen Electricität" fasse ich, wie ich dies bereits in meinen früheren Arbeiten[1]) gethan habe, alle Erscheinungen zusammen, welche eine Verschiedenheit der Entladungsvorgänge an den beiden Electroden documentiren.

Als electrische Artunterschiede erachte ich sonach die verschiedene Form, Farbe und Schichtung von Glimmlicht und Büschellicht, die electrischen Ventile, den Lullin'schen Versuch, die ungleiche Erwärmung der Electroden im electrischen Lichtbogen und bei der Funkenentladung, den verschiedenartigen Einfluss des Magnets auf Glimmlicht und Büschellicht, die electrischen Figuren, wie Lichtenberg'sche Figuren, Priestle'sche Ringfiguren etc. und andere ähnliche Erscheinungen.

Im Vorliegenden soll zunächst jene Erscheinung näher erörtert werden, welche E. Mach[2]) als „Asymmetrie der Niveauflächen" bezeichnet hat, und mit welchem Namen man die verschiedene Schlagweite zwischen ungleich geformten Electroden bei positiver und negativer Ladung, die Verschiedenheit in der Aufeinanderfolge der Partialentladungen an den beiderlei Electroden und die verschieden grossen Electrometeranzeigen, bei gleichen Ladungen, resp. gleichen Ausschlägen des Luftthermometers füglich zusammenfassen kann.

Hinsichtlich der bisherigen Literatur über diesen Gegenstand wird auf die Arbeiten von Franklin[3]), Gehler[4]),

---

1) F. Wächter, Wied. Ann. **12.** p. 590. 1881; **14.** p. 591. 1881; **17.** p. 903. 1882.

2) E. Mach, Wien. Ber. **80.** p. 61. 1879.

3) Franklin, New exper. a. observ., übersetzt von J. C. Wilke, Leipzig 1758.

4) Gehler's phys. Wörterb., Electrisirmaschine, Wirkungen derselben.

Faraday[1]), Matteuci[2]), Osann[3]), Du Moncel[4]), A. de la Rive[5]), G. Wiedemann und Rühlmann[6]), Herwig[7]), Hittorf[8]), Hugo Müller und Warren de la Rue[9]), W. C. Röntgen[10]), E. Mach und Doubrava[11]) und S. Palmieri[12]) verwiesen, indem es zu weit führen würde, die Resultate dieser Arbeiten hier zu recapituliren.

Es mag genügen, zu bemerken, dass die Beobachtungen der vorgenannten siebzehn Forscher in Uebereinstimmung zu nachstehenden zwei Sätzen führen:

1. Bei Ansammlung gleicher Quantitäten potitiver oder negativer Electricität auf gleichartigen Leitern zeigen die positiv geladenen Leiter eine höhere electrische Spannung an, als die negativ geladenen.

2. Bei Anzeige gleich hoher electro-positiver oder negativer Spannungen erfolgen die Partialentladungen an dem negativ geladenen Leiter rascher als an dem positiv geladenen Leiter.

§ 2. Mein Streben ging nun zunächst dahin, den Spannungsunterschied gleich stark, d. h. mit gleichen Electricitätsmengen geladener Flächen, in einem direct numerisch ausdrückbaren Verhältnisse zu bestimmen.

Zu diesem Behufe verwendete ich als Electrometer das sogenannte Thomson'sche Electrometer (electrostatische Wage). Die Potentialdifferenz V zwischen der mit der Electricitätsquelle verbundenen und der zweiten, zur Erde abgeleiteten Platte des Electrometers ergibt sich hierbei in

---

1) Faraday, Exper. researches Pogg. Ann. **47.** p. 558. 1839.

2) Matteuci, Compt. rend. **25.** p. 935. 1847.

3) Osann, Verhandl. d. Würzb. Ges. **4.** p. 232. 1854.

4) Du Moncel, Jnst. 1859. p. 303.

5) A. de la Rive, Compt. rend. **56.** p. 669. 1863.

6) G. Wiedemann u. Rühlmann, Pogg. Ann. **145.** p. p. 235 u. 364. 1872.

7) Herwig, Pogg. Ann. **151.** p. 374. 1873; **159.** p. 568. 1876. Wied. Ann. **1.** p. 73. p. 539. 1877.

8) Hittorf, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 444. 1874.

9) H. Müller u. Warren de la Rue, Compt. rend. **86.** p. 1072. 1878.

10) W. C. Röntgen, Gött. Nachr. 1878. p. 390.

11) E. Mach u. Doubrava, Wien. Ber. **80.** p. 61. 1879.

12) Palmieri, Rendic. Nap. **20.** p. 232. 1881.

absoluten electrostatischen Einheiten, bekanntlich aus der Formel:

$$V = d\sqrt{\frac{8\pi m g}{S}},$$

worin d die Entfernung der beiden parallelen Platten, S die Fläche der beweglichen Platte, m das erforderliche Auflagegewicht, und g die Acceleration der Schwere bedeutet, wobei sämmtliche Grössen in Einheiten von Grammen, Centimetern und Secunden ausgedrückt werden. Um V direct in Volts angeben zu können, ist noch eine Multiplication mit 1/0,00325, dem Werth eines Volt[1]) in electrostatischen Einheiten durchzuführen. Für das von mir benutzte Instrument, dessen bewegliche Platte einen Durchmesser von 7,39 cm hatte, stellt sich demnach die ausgerechnete Formel wie folgt dar:

$$V = d\sqrt{574,8 \, . \, m} \, . \, \frac{1}{1,00325},$$

wo d und m durch den Versuch zu bestimmen sind.

Ich führte die Messungen gewöhnlich in der Weise aus, dass bei einer Versuchsreihe das Auflagegewicht m constant belassen und nur die Plattendifferenz d so lange vermindert wurde, bis eben Anziehung der beweglichen Platte erfolgte.

Als Electricitätsquelle verwendete ich zuerst eine gewöhnliche Winter'sche Reibungselectrisirmaschine, welche möglichst gleichförmig derart in Rotation versetzt wurde, dass zwei Umdrehungen der Glasscheibe pro Secunde erfolgten.

Der jeweilig zu messende Conductor war mit der unteren isolirten Platte des Electrometers, der andere Conductor mit der Erde verbunden. Ebenso war der Wagebalken und der Schutzring des Electrometers mit der Erde in leitender Verbindung.

Als Mittelwerth aus mehreren Versuchen ergaben sich nachstehende electromotorische Kräfte:

Positiver Conductor	= 23900	Volts
Negativer „	= 14500	„

1) Diese Zahl ist aus dem von Fr. Exner, Wien. Ber. 86. p. 106. 1882 für das Daniell'sche Element ermittelten Werthe abgeleitet.

Unter der a priori als richtig anzunehmenden Voraussetzung, dass an der Electrisirmaschine in gleichen Zeiten gleiche Quantitäten gleich hoch gespannter Electricitäten erzeugt werden, ergibt sich somit, dass die Ungleichheit der Electrometeranzeigen bei positiver und negativer Electricität eine sehr beträchtliche ist. Im vorliegenden Falle ergibt sich eine Differenz von 9400 Volts!

Da jedoch immerhin die Vermuthung gehegt werden könnte, dass nur die unsymmetrische Anordnung der Reibungselectrisirmaschine die beobachtete Differenz der Electrometeranzeigen verursacht, indem, wie leicht möglich, die vielfachen Ecken und Kanten des Reibzeuges grosse Electricitätsverluste an negativer Electricität herbeiführen können, während die runden Formen des positiven Conductors weniger Anlass zu Verlusten geben, so verfolgte ich die Versuche in dieser Richtung nicht weiter.

Es wurde dagegen eine Influenzmaschine von absolut symmetrischem Bau als Electricitätsquelle verwendet [1]), bei welcher ungleich grosse Electricitätsverluste an den beiden Polen infolge von Unsymmetrie der Maschine nicht angenommen werden können. Die Influenzmaschine wurde behufs Erzielung einer gleichförmigen Umdrehungsgeschwindigkeit durch einen Electromotor in Rotation versetzt, und waren weder Leydener Flaschen, noch sonstige Condensatoren mit eingeschaltet.

Von den oft wiederholten Versuchen, die ich diesbezüglich ausführte, sollen nachstehend nur drei Reihen mitgetheilt werden, um entnehmen zu können, innerhalb welcher Genauigkeitsgrenzen, resp. Schwankungen, sich die Versuche dieser Art bewegen. Die Schaltung war dieselbe, wie bereits angegeben. Die Rotationsgeschwindigkeit der Scheiben war bei den an verschiedenen Tagen vorgenommenen drei Versuchsreihen nicht genau die gleiche, dagegen wurde dieselbe jedoch bei jeder einzelnen Verusuchsreihe möglichst constant erhalten.

---

1) Dieselbe ist eine Construction meines Amtsvorgängers Dr. Pekarek und lässt an vollster Symmetrie nichts zu wünschen übrig.



I. Reihe. $m = 0,05$ g		II. Reihe. $m = 0,20$ g		III. Reihe. $m = 0,05$ g	
— El. d in cm	+ El. d in cm	— El. d in cm	+ El. d in cm	— El. d in cm	+ El. d in cm
1,19	1,68	0,64	0,98	1,33	1,87
1,20	1,44	0,61	0,96	1,38	1,82
1,12	1,43	0,63	0,99	1,41	1,95
1,09	1,64	0,61	0,95	1,34	1,88
1,08	1,56	0,60	0,97	1,34	1,86
1,14	1,67	0,62	0,96	1,37	1,87
1,07	1,61	0,63	0,97	1,36	1,82
1,17	1,69	0,62	0,98	1,35	1,89

Es berechnen sich hiernach aus den Mittelwerthen die electromotorischen Kräfte an den beiden Polen, wie folgt:

Reihe	I	(−) Pol = 2093 Volts	(+) Pol = 2927 Volts
„	II	(−) „ = 2292 „	(+) „ = 3068 „
„	III	(−) „ = 2513 „	(+) „ = 3546 „

Es zeigt sich sonach auch an der Influenzmaschine, nach Angabe des Electrometers, ein bedeutender Unterschied der electromotorischen Kräfte an den beiden Polen, und zwar ist die beobachtete Differenz in dem vorliegenden Falle 800 bis 1000 Volts, somit bedeutend grösser, als die infolge verschiedener Nebenumstände und Störungen sich ergebenden Beobachtungsfehler.

Bei den mannichfach variirten Versuchen, die ich diesbezüglich ausführte, wurden die Scheiben der Influenzmaschine sowohl im Sinne eines Uhrzeigers, als auch in entgegengesetztem Sinne rotiren gelassen, ebenso bald die rechte, bald die linke Seite der Maschine positiv oder negativ influenzirt, desgleichen mit und ohne Leydener Flaschen gemessen, die Leydener Flaschen an den Polen vertauscht und dergleichen. — Alle diese Variationen blieben jedoch ohne Einfluss auf das Resultat des Versuchs, und ergab sich ausnahmslos stets an dem positiven Pole eine merklich höhere Spannung, als an dem negativen Pole.

§ 3. Ich komme nun zu dem eigentlichen Gegenstande meiner Arbeit, nämlich der experimentellen Ermittelung der Ursache dieser Erscheinung.

Die nächstliegende Erklärung der Thatsache, dass der positive Pol einer Influenz- oder Electrisirmaschine nach

Angabe des Electrometers scheinbar eine höhere Spannung besitzt, als der negative Pol, könnte darin gesucht werden, dass in gleichen Zeiten grössere Quantitäten negativer Electricität an die umgebende Luft verloren gingen, als bei positiver Electricität, weil erstere erwiesenermassen eben leichter aus Metall in Luft übergeht, als letztere.

Dieser Umstand wirkt allerdings bei der in Rede stehenden Erscheinung mit, jedoch in einem zu geringen Grade, um als einzige Erklärungsursache angenommen werden zu können. — Auch zeigen die Versuche von Mach und Doubrava[1]), dass gleiche Quantitäten positiver oder negativer Electricität unter gleichen sonstigen Umständen ungleich grosse Electrometeranzeigen ergeben.

Die diesbezüglichen Versuche ergaben nämlich folgendes Resultat:

„1. Entladet man eine Flasche durch eine Funkenstrecke von constanter Grösse und ein Riess'sches Luftthermometer, so erhält man bei positiver Ladung einen grösseren Electroskopausschlag, aber denselben Thermometerausschlag."

„2. Entladet man durch einen verschiebbaren Auslader und das Thermometer bei gleichen Electroskopausschlägen, so ist bei negativer Ladung die Funkenlänge und die Wärmeentwickelung beträchtlich grösser."

Da G. Wiedemann[1]) die von Mach gewählte Anordnung des Versuchs als nicht einwurfsfrei bezeichnet, so wiederholte ich diese Versuche mit entsprechenden Abänderungen. Die von mir verwendete Versuchsanordnung war folgende.

Eine vollkommen ebene, kreisrunde Metallscheibe von 15 cm Durchmesser wurde auf eine grosse Leydener Flasche von 8000 qcm Belegung an Stelle des mit der inneren Belegung in Verbindung stehenden Metallknopfes aufgeschraubt, und es diente diese Metallscheibe als untere Platte einer electrostatischen Wage (Fig. 4 S_1 S_1). Parallel zu dieser Platte wurde — in einer Entfernung von 1—2 cm im Schutz-

1) E. Mach u. Doubrava, Wien. Ber. 80. (2) p. 61. 1879. Wied. Ann. 9. p. 61. 1880.

2) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität. 4. 1. Abth. p. 599. 1885.

ring $S_2 S_2$ von 4,9 cm Breite auf einem besonderen Gestelle aufgestellt, und war dieser Schutzring durch einen Draht mit der Wasserleitung des Gebäudes verbunden, somit zur Erde abgeleitet. — In dem kreisrunden Ausschnitt des Schutzringes war frei beweglich eine Metallplatte s von 5 cm Durchmesser an einem Wagebalken aufgehängt. Dieser Wagebalken war isolirt auf einem Glasfusse aufgestellt. In Punkt A befand sich ein metallischer Contactpunkt, welcher von einem besonderen metallischen Ständer gehalten wurde und gleichfalls — durch Verbindung mit der Wasserleitung — zur Erde abgeleitet war.

Solange daher das in der Wagschale m befindliche Gewicht (gewöhnlich 1,5 g) den metallischen Wagebalken auf den Contactpunkt A niederdrückte, war die bewegliche Platte s, ebenso wie der Schutzring S_2, zur Erde abgeleitet. — In dem Momente aber, wo die auf $S_1 S_1$ angesammelte electrische Ladung die bewegliche Platte s kräftig genug anzog, hob sich der Wagebalken von dem Contactpunkte A ab und bewegte sich rasch gegen die Platte $S_1 S_1$ hin; hierbei kam der linksseitige Theil des Wagebalkens mit dem Contactpunkte B in Berührung, und die Entladung der Leydener Flasche konnte sonach das mit B verbundene Riess'sche Luftthermometer erfolgen. Die äussere Belegung der Leydener Flasche war hierbei einerseits mit dem Luftthermometer, andererseits mit der Erde verbunden. Von dem Pole der Influenzmaschine ging ein isolirter Draht zur inneren Belegung der Leydener Flasche, während der zweite Pol an die Gasleitung des Gebäudes angelegt, somit zur Erde abgeleitet war.

Bei dieser Versuchsanordnung konnte die Entladung der Leydener Flasche somit nur dann erfolgen, wenn die Ladung eine electromotorische Kraft von ca. 20000 Volts repräsentirte, und wurde die Flasche bei verschiedenen Versuchsreihen entweder positiv oder negativ geladen:

Als Resultat des Versuchs ergaben sich nachstehende Ablesungen an dem Luftthermometer:

	Positive Ladung.					Negative Ladung.				
I.	109	106	107	101°	$m = 1{,}5$ g	122	114	116	111°	$m = 1{,}5$ g.
II.	157	155	158		$m = 2{,}0$ g	173	172	178°		$m = 2{,}0$ g.

Bei Ladung der Leydener Flasche zu gleicher Spannung — (nach Angabe des Electrometers) — sind sonach bei negativer Ladung grössere Electricitätsmengen in der Flasche angehäuft, und resultiren daher bei der Entladung grössere Wärmewirkungen im Luftthermometer, als bei positiver Ladung.

Als natürliche Folge ergibt sich, dass bei Ladung der Leydener Flasche mit gleichgrossen Electricitätsmengen das Electrometer bei positiver Ladung höhere Spannungen anzeigt, als bei negativer Ladung. *Die ungleichen Anzeigen des Electrometers können somit nicht durch verschieden grosse Verluste an Electricität bedingt sein, sondern müssen einen anderen Grund haben.*

A. Mach sagt diesbezüglich in seiner vorcitirten Abhandlung, deren Resultate mit meinen vorstehend beschriebenen Versuchen übereinstimmen: „Das Luftthermometer zeigt also variable Niveaudifferenzen, wo das Electroskop constante zeigt, und umgekehrt. Das eine der beiden Instrumente muss also unverlässlich sein."

Wie ich im Nachstehenden darlegen werde, ist in diesem Falle das Electroskop das unverlässliche Instrument.

Es ist hierbei zu bemerken, dass bei der von mir vorstehend angegebenen Versuchsanordnung die richtigen Resultate nur bei äusserst sorgfältigem Vorgange und sehr häufigen Wiederholungen der Versuche erhalten werden können, da man genöthigt ist, mit schwachen Ladungen der Leydener Flasche zu arbeiten, weil sonst die Entladung der Flasche durch Ueberspringen des Funkens auf den Schutzring des Electrometers mit Umgehung des Luftthermometers erfolgt. — Bei schwachen Spannungen sind aber die Differenzen in den Ausschlägen des Luftthermometers bei positiver und negativer Ladung nur wenig grösser, als die unvermeidlichen Beobachtungsfehler.

Viel bedeutender und daher sehr leicht nachweisbar sind aber die Differenzen bei folgender Versuchsanordnung.

Die innere Belegung der Leydener Flasche wird mit dem Luftthermometer verbunden, von da führt ein isolirter Draht zu der einen Electrode eines Funkenmikrometers. Die zweite Electrode des Funkenmikrometers ist mit der äusser[illegible] der Flasche verbunden und dieselbe zu-

gleich zur Erde abgeleitet, wie das Schema in Fig. 5 darstellt.

Wird nun jene Electrode des Mikrometers, welche mit der inneren Belegung der Flasche in metallischer Verbindung steht, durch eine Platte P, die zweite Electrode aber durch eine ganz kleine Kugel K gebildet, so sind die Anzeigen des Luftthermometers bei negativer Ladung der Flasche *nahezu doppelt so gross*, als bei positiver Ladung, trotzdem die Entladung durch eine Funkenstrecke von constanter Grösse erfolgt.

Die bekannte Erscheinung der ungleichen Schlagweite bei ungleich geformten Electroden ist sonach, wie dies auch G. Wiedemann[1]) betont, gleichfalls als eine Consequenz der Thatsache anzusehen, dass die negative Electricität bei geringerer Spannung aus festen Körpern in Gase übertritt, als positive Electricität.

§ 4. Wie ich im vorigen Abschnitte dargelegt zu haben glaube, lässt sich die Erscheinung, dass gleiche Mengen positiver oder negativer Electricität, auf gleichartigen Leitern vertheilt, ungleich grosse Electrometeranzeigen ergeben — welche Erscheinung ich nach Mach kurzweg als „Asymmetrie der Niveauflächen" bezeichne —, durch ungleich grosse Electricitätsverluste in gleichen Zeiten nicht erklären. Man muss daher nach einer anderen Erklärungsursache suchen.

Doubrava[2]) spricht die Ansicht aus, es könnten nur zwei Annahmen zur Erklärung dieser Erscheinung gemacht werden; entweder beruhe sie auf anomalen Bewegungen des Dielectricums, oder sie rühre von einer Verschiedenheit der electrischen Kräfte direct her.

Um zu zeigen, dass es keine anomalen Bewegungen des Dielectricums geben könne, führt Doubrava einen Versuch an, wobei ein Flugrad mit zwei entgegengesetzten Spitzen electrisirt wurde, und zwar die eine Spitze positiv, die andere negativ. Würden einseitige Bewegungen des Dielectricums vorhanden sein, so müsste das Flugrad in eine einseitige

1) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität. 4. 2. Abth. p. 665. 1885.

2) Doubrava, Untersuchungen über die beiden electr. Zustände. Prag 1881. p. 6 u. 8.

Rotation gerathen. — Da dies jedoch — nach den Versuchen von Doubrava — nicht der Fall sei, könne man also die Thatsache des verschiedenen Electrometerausschlages aus einer anomalen Bewegung des Dielectriums nicht erklären.

Ich wiederholte dieses Experiment Doubrava's mit einer geringfügigen Modification, erhielt jedoch gerade das entgegengesetzte Resultat, indem nämlich thatsächlich und mit Evidenz einseitige Bewegungen des Flugrades auftraten.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt. Ein Flugrädchen wurde aus einem 12 cm langen, dünnen Glasröhrchen hergestellt, in welches oben und unten zwei feine Nähnadeln mit Siegelwachs eingekittet wurden. Diese Nähnadeln dienten als Axen des Flugrädchens und konnten sich mit sehr geringer Reibung in zwei kleinen Metalllagern bewegen. Zwei in entgegengesetzter Richtung abgebogene, blanke Drähte wurden in Form doppelter Flügelarme an das obere und untere Ende des Glasröhrchens angekittet und durch Umwickelung mit feinem Drahte mit der eingesetzten Nadel metallisch verbunden. Das Flugrädchen hatte sonach die Gestalt, wie in Fig. 6 dargestellt (das Gewicht des beweglichen Theiles desselben betrug nur 2,1 g).

Um den Versuch mit Sicherheit zum Gelingen zu bringen, empfiehlt sich folgender Vorgang: Man verbinde zunächst beide Flügelarme des Flugrädchens mit einem Pole einer Influenzmaschine und leite den zweiten Pol zur Erde ab; nun constatire man, ob beide Arme genau gleiche Hebellänge besitzen, indem man, während von der Influenzmaschine Electricität zugeführt wird, dem Flugrädchen mit dem Finger eine Bewegung in der einen oder anderen Richtung ertheilt.

Sind die beiden Flügelarme nicht ganz genau gleich lang, so behält das Rädchen während der Electricitätszuführung nur in der einen Richtung seine ursprüngliche Bewegung bei; nach der anderen Richtung gedreht, verzögert sich die Rotationsgeschwindigkeit sehr bald, dann bleibt das Rädchen einen Moment still stehen, um alsbald in entgegengesetzter Richtung weiter zu rotiren. Man muss in diesem Falle die längeren Flügelarme so lange durch Abbiegen oder Abschneiden verkürzen, bis das Rädchen nach beiden Richtungen gleichmässig rotirt.

Ist das Flugrädchen in dieser Weise adjustirt, so verbindet man den oberen Flügelarm mit dem positiven, den unteren Flügelarm mit dem negativen Pol der Influenzmaschine oder umgekehrt und findet dann, dass sich das Flugrädchen ausnahmslos stets nur im Sinne jenes Flügelpaares bewegt, aus welchem die positive Electricität ausströmt.

Natürlicherweise muss die Adjustirung des Flugrädchens nach vorbeschiebener Weise mit einiger Sorgfalt ausgeführt werden, weil die Differenz der electrischen Reactionskräfte, die hier zur Geltung kommt, relativ gering ist, und das Rädchen daher sehr leicht beweglich und empfindlich sein muss, um diese geringe Differenz anzeigen zu können.

Man kann das Flugrädchen andererseits auch so einrichten, dass ein Flügelpaar etwas länger ist, als das andere. Das Rädchen bleibt dann in Ruhe, wenn aus den längeren Hebelarmen negative, aus den kürzeren positive Electricität ausströmt. Beim Commutiren des Stromes bewegt sich das Rädchen dann im Sinne der electropositiven Ausströmung. Bei dem von mir angefertigten Rädchen hatten die oberen Flügelarme 62 mm, die unteren 80 mm Länge. — Die Adjustirung des Flugrädchens ist jedoch in diesem Falle etwas schwieriger zu erreichen, als im ersteren Falle.

Durch die vorbeschriebenen Versuche ist somit das Vorhandensein einseitiger Bewegungen des Flugrädchens evident nachgewiesen. Ich schliesse jedoch aus dieser Thatsache nicht, wie Doubrava, auf das Vorhandensein „anomaler"[1]) Bewegungen im Dielectricum, sondern erblicke die Ursache dieser Erscheinung einfach in der verschiedenartigen Form des Ausströmens der beiderlei Electricitäten, wie mich nachstehendes Experiment lehrte.

Das vorbeschriebene Flugrädchen wurde auf dem Luftpumpenteller unter eine grosse, tubulirte Glasglocke gestellt

1) Der Ausdruck „anomale" Bewegungen scheint mir überhaupt sehr unpassend gewählt zu sein, da eine experimentell constatirte Thatsache nie anomal sein kann, auch wenn selbe mit irgend einer bestehenden Theorie im Widerspruch steht. In diesem Falle ist vielmehr die betreffende Theorie als „anomal", resp. als unrichtig anzusehen, nicht aber die physikalische Erscheinung.



und die Luft in der Glasglocke bis auf einen Druck von etwa 1—2 cm Quecksilberdruck ausgepumpt. Um das Rädchen waren auf einem isolierten Gestelle zwei Drahtringe gelegt, welche untereinander in metallischer Verbindung standen, das Rädchen jedoch nirgend berührten, sondern in gleichem Abstande umgaben.

Verbindet man nun je ein Flügelpaar des Rädchens mit dem positiven und negativen Pol einer Influenzmaschine oder zweckmässiger noch mit den Polen eines grossen Ruhmkorff-inductoriums, so zeigt sich die in Fig. 7 dargestellte Erscheinung.

Bei jenem Flügelpaare, welches mit dem positiven Pole verbunden ist, findet die Ausströmung der Electricität nur aus der äussersten Spitze in einem langen, rosenrothen Lichtbündel statt, das negativ electrisirte Flügelpaar ist hingegen seiner ganzen Länge nach mit einer blauen Glimmlichtschicht umhüllt, und sind die aus den Enden der Flügelarme ausgehenden Lichtbündel bedeutend kürzer, als die rothen, positiven Lichtbüschel des anderen Flügelpaares.

Das in Rede stehende doppelte Flugrädchen ist sonach einem doppelten Segner'schen Reactionsrade zu vergleichen, dessen obere Radarme in gewöhnlicher Weise nur an den äussersten Enden Ausflussöffnungen besitzen, während die Arme des unteren Rades aus allseitig siebförmig durchlöcherten Röhren bestehen. Ein solches Wasserrad würde sich — bei gegengerichteter Stellung der beiden Räder — auch stets nur im Sinne der nicht siebförmig durchlöcherten Radarme bewegen.

Die allseitig durchlöcherten Röhren stellen uns aber beim electrischen Flugrädchen jenes Flügelpaar dar, aus welchem jeweilig die negativ-electrische Ausströmung erfolgt.

Diese Erklärung erscheint mir so einfach und naheliegend zu sein, dass eine nähere Begründung derselben wohl überflüssig ist.

§ 5. Das vorbeschriebene Experiment mit dem electrischen Flugrädchen gibt sonach direct keinen Aufschluss über die Ursachen der Asymmetrie der Niveauflächen an den beiden Polen einer Electricitätsquelle, wohl aber führt selbes, in Verbindung mit einer zweiten Erscheinung, zu einer plau-

sibeln Erklärung über die Ursachen der unrichtigen Electrometeranzeigen bei positiven oder negativen Ladungen.

Aus zahlreichen Versuchen, insbesondere von G. Wiedemann und Rühlmann, Hittorf, Goldstein, Reitlinger und dem Verfasser vorliegender Abhandlung ist bekannt, dass die electropositive Entladung — ihrer Richtung nach — durch eine entgegengestellte, influenzirende Ableitung in viel höherem Grade beeinflusst wird, als die electronegative Entladung.

G. Wiedemann[1]) sagt diesbezüglich: „Aus den beschriebenen Versuchen folgt, dass das positive Licht sich zur negativen Electrode hinbiegt, während das negative in gerader Richtung normal zu der Kathodenoberfläche sich ausbreitet. Hiernach ist die Ausbreitung des negativen Glimmlichtes von der positiven Entladung bis zu gewissem Grade unabhängig."

In besonders eclatanter Weise lässt sich dies durch nachstehenden Versuch veranschaulichen.[2]) Man stelle in einem bis auf circa 3 mm Quecksilberdruck evacuirten weiten Glasgefässe einer runden Kupferscheibe von 2—3 cm Durchmesser in beliebiger, nicht allzugrosser Entfernung eine Metallspitze gegenüber. Die Metallscheibe ist auf der der Spitze zugekehrten Seite mit einem starken Oxydüberzuge zu versehen, auf der Rückseite hingegen vollkommen blank zu poliren.

Verbindet man die Metallscheibe, während die Spitze zur Erde abgeleitet ist, mit dem positiven Pol eines Ruhmkorff'schen Inductoriums, so erfolgt die Entladung in gewöhnlicher Weise von der Vorderseite der Platte zur Spitze. Ist die Platte hingegen mit dem negativen Pole verbunden, so erfolgt die Lichterscheinung, resp. also die Entladung von der blank polirten Rückseite der Platte aus, während die Vorderseite dunkel bleibt, und die durch Influenz hervorgebrachte positive Gegenentladung biegt, von der Spitze ausgehend, nach der Rückseite der Platte um.

Dieses Experiment scheint mir einen directen Hinweis darauf zu geben, weshalb man mit dem absoluten Electro-

1) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität Bd. 4. 1. Abth. p. 438. 1885.

2) Reiflinger u. Wächter, Wien. Ber. d. k. Acad. 82. 199. 1880.

meter, sowie überhaupt mit jedem anderen Electrometer oder Electsoskope unter gleichen Verhältnissen bei positiver Ladung einen höheren Ausschlag erhält, als bei negativer Ladung, und zwar erkläre ich mir diese Erscheinung folgendermassen.

Wird irgend einem isolirt aufgestellten Metallkörper *m*, welcher der Einfachheit wegen von kugelförmiger Gestalt angenommen werden mag, eine bestimmte electrische Ladung, gleichviel welchen Zeichens, zugeführt, so wird der betreffende Metallkörper von einer Art leuchtender electrischer Atmosphäre umgeben, wie sich bei Betrachtung dieses Körpers im vollständig verfinsterten Raume ergibt. — Wenn sich nun keine Ableitung in der Nähe des electrisch geladenen und isolirten Körpers befindet, so ist die electrische Ladung auf dem Körper vollkommen gleichmässig vertheilt, und die electrischen Niveauflächen bilden — bei einem kugelförmigen Körper — concentrische Kugelschalen, wie dies in Fig. 8a durch eine punktirte Kreislinie angedeutet ist.

Wird hingegen dem electrisch geladenen, isolirten Körper eine Ableitung in die Nähe gebracht, so erfahren die Niveauflächen durch die influenzirende Wirkung der Ableitung eine Verschiebung.

Diese Verschiebung der Niveauflächen ist nun eine viel bedeutendere, wenn die Ladung des Körpers electropositiv ist, als wenn selbe electronegativ ist, da eben die electropositiven Kraftlinien viel leichter beweglich sind und die Fähigkeit besitzen, sich nach allen Richtungen des Raumes abbiegen zu können, während die electronegativen Kraftlinien eine gewisse Starrheit aufweisen und stets nur normal zur Oberfläche des betreffenden Leiters austreten.

Die Verschiebung der Niveauflächen durch eine influenzirende Ableitung nimmt daher bei positiver Ladung etwa die Form wie in Figur 8b, bei negativer Ladung wie Fig. 8c an.

Ist nun der geladene Metallkörper *m* der zur Messung dienende Theil eines Electrometers oder Electroskopes und die gegenüberstehende Erdableitung *E* beweglich, so wird dieselbe bei positiver Ladung eine stärkere Anziehung belassen, als bei negativer Ladung, weil ihr im erste-

ren Falle eine grössere electrische Masse in die Nähe gerückt ist, als bei negativer Ladung, wie ja auch das electrische Flugrädchen aus dem Grunde stets im Sinne der positiven Ausströmung rotirt, weil in diesem Falle die grössere electrische Masse aus den äussersten Spitzen des Rades ausströmt, während die negative Electricität von der gesammten Oberfläche des Rades ausfliesst und daher — bei gleichen Hebelarmen — an den Spitzen mit geringerer Masse wirkt.

Die grösseren Electroskopanzeigen bei positiven Ladungen und geringeren bei negativen Ladungen beruhen daher auf der grösseren Länge des positiven Büschels und des weiteren auf dem Umstande, dass das positive Büschel sich stets in mehr oder weniger linearer Ausbreitung auf kürzestem Wege der negativen Electrode (oder Erdableitung) zuwendet, während das negative Glimmlicht von der positiven Electrode erheblich weniger beeinflusst wird und sich nicht in linearer Ausbreitung von der Electrode in den Luftraum, sondern in Flächenausbreitung auf der Oberfläche der Electrode selbst erstreckt.

§ 6. Zum Schlusse will ich noch die von St. Doubrava[1]) aufgestellte Angabe besprechen, wonach in einzelnen Flüssigkeiten, insbesondere in Olivenöl, die vorerörterten Erscheinungen eine Umkehrung erfahren sollen, sodass in Olivenöl die Länge der negativen Büschel eine grössere sei, und demzufolge auch alle übrigen, damit zusammenhängenden Erscheinungen eine Umkehrung erleiden.

Als Beweis hierfür gibt Doubrava zunächst an, dass der Lullin'sche Versuch bei Anwendung eines in Olivenöl untergetauchten oder damit benetzten Kartenblattes, eine Durchbrechung des Kartenblattes an der positiven Electrode ergeben soll, während in Luft, sowie in allen anderen Gasen die Durchbrechung des Kartenblattes bekanntlich an der negativen Electrode erfolgt. — Dieselbe Beobachtung theilt von Waltenhofen[2]) mit.

Nach Anschauung der genannten beiden Forscher soll

1) St. Doubrava, Untersuchungen über die beiden electrischen Zustände. Prag 1881. p. 10 u. f.

2) von Waltenhofen, Pogg. Ann. 128. p. 589. 1866.

sonach die Lage jenes Punktes, wo die Durchbrechung des Papieres oder Kartenblattes erfolgt, von der Natur des Stoffes abhängig sein, mit welchem man das Blatt benetzt.

Bei Wiederholung dieser Versuche bin ich jedoch zu anderen Resultaten und anderer Anschauung gekommen, und zwar ergab sich folgendes:

Benetzt man ein Kartenblatt mit irgend einer Flüssigkeit, gleichgiltig welcher Art dieselbe ist, so ist die Lage jenes Punktes, wo die Durchbrechung des Blattes erfolgt, überhaupt nicht mehr abhängig von der Richtung der Entladung, sondern die Durchbrechung erfolgt einfach an dem Orte des geringsten Widerstandes, und das ist jener, zwischen den Electroden gelegene Punkt, wo die betreffende Flüssigkeit die Masse des Papieres entweder am meisten oder am wenigsten durchtränkt hat, je nachdem die betreffende Flüssigkeit besser oder schlechter leitet als die Papiermasse.

Als Beweis für diese Anschauung lässt sich eine Reihe verschiedener Versuchsanordnungen anführen.

Die Durchbrechung des Kartenblattes kann zunächst von der negativen zur positiven Electrode — oder zwischen beiden Electroden — verschoben werden, wenn das Blatt an der negativen Electrode einfach, an anderen Stellen doppelt oder dreifach genommen wird, wie dies bereits Mach und Doubrava gezeigt haben. — Die Grösse des Widerstandes der Papierfläche zwischen den Electroden hat also entschiedenen Einfluss auf die Lage der Durchbrechungsstelle.

Lässt man einen Tropfen Wasser von dem Kartenblatt aufsaugen, so schlägt der Funken innerhalb der feuchten Stelle, wo dieselbe der negativen Electrode am nächsten kommt, durch.

Wird ein Tropfen schlecht leitender Substanz auf das Kartenblatt gebracht, so schlägt der Funken ausserhalb der angefeuchteten Stelle durch das Blatt, und zwar wieder an dem Rande, der der negativen Electrode zunächst steht.

Tränkt man das Papierblatt mit einer schlechtleitenden Flüssigkeit derart, dass nur eine ganz kleine Stelle unbenetzt bleibt, so schlägt der Funken an dieser unbenetzten Papierstelle durch, wenn dieselbe sich zwischen den beiden Electroden befindet.

Wird hingegen das Papierblatt durch längeres Liegen in der betreffenden Flüssigkeit an allen Stellen gleichmässig durchtränkt, und der Funke innerhalb der Flüssigkeit durch das Papierblatt geleitet, so erfolgt die Durchbrechung bei allen von Doubrava und von Waltenhofen in dieser Hinsicht verwendeten Flüssigkeiten an der negativen Electrode, und zwar mit ganz ebensolcher Regelmässigkeit, wie bei trockenen Kartenblättern in freier Luft.

Auf Grund dieser Versuche erscheint sonach der Ort der Durchbrechungsstelle eines Kartenblattes ganz unabhängig von der Art und Qualität der Flüssigkeit, womit dasselbe benetzt wurde, und erfolgt — unter der Voraussetzung, dass die Flüssigkeit das Papier an allen Stellen vollkommen durchdrungen hat — die Durchbrechung, ebenso wie in der Luft, regelmässig an der negativen Electrode.

Die Behauptung Doubrava's, dass Olivenöl eine Umkehrung des Lullin'schen Versuches bewirke, ist demnach nicht stichhaltig.

Doubrava theilt ferner die Beobachtung mit, dass unter Terpentinöl das positive und negative Büschel gleiche Längenausdehnung erreichen, unter Olivenöl hingegen soll das negative Büschel eine bedeutend grössere Länge, als das positive besitzen, sich sonach umgekehrt als in Luft verhalten.

Ich habe diese Versuche gleichfalls wiederholt und dabei folgendes gefunden.

Lässt man die Entladung eines grossen Inductoriums zwischen zwei Metallspitzen unter Terpentinöl oder Olivenöl vor sich gehen, so treten zweierlei Erscheinungen auf. Bei geringer Distanz schlagen intensive, hellleuchtende Funken unter gleichzeitiger Entwickelung von Gasen in der Flüssigkeit über.

Bei grösserer Distanz der Spitzen bemerkt man an den äussersten Enden derselben ungemein kleine, leuchtende Pünktchen, welche den Eindruck machen, als ob die Spitzen erglühen würden. In beiden Fällen ist man jedoch nicht im Stande, zu unterscheiden, ob an der positiven oder negativen Electrode die Lichterscheinung eine grössere Ausdehnung habe, weil in beiden Fällen keine leuchtende Büschelent-

ladung, annähernd analog jener in Luft, auftritt und die Lichtpunkte überhaupt fast keine Ausdehnung haben.

Bei Anwendung einer Influenzmaschine gelingt es nur bei äusserst kräftiger Erregung, unter Terpentinöl oder Olivenöl leuchtende Entladungen, ohne Funkenbildung, hervorzubringen, aber auch in diesem Falle sind die leuchtenden Stellen so klein und lichtschwach, dass es nicht möglich ist, auch nur annähernd beurtheilen zu können, an welcher Electrode die Lichtausströmungen grössere Ausdehnung erreichen. Mittelst einer grossen Reibungselectrisirmaschine endlich war es nicht erzielbar, leuchtende Büschelentladungen unter Olivenöl hervorzubringen, obwohl die Maschine am positiven Conductor in freier Luft eine Schlagweite von 30 cm besass.

Lässt man die Büschelentladungen an einer trockenen Papierfläche gleiten, wie Doubrava dies angibt, so ist die Lichtentwickelung schon in freier Luft so schwach, dass man kaum im Stande ist, die positive Electrode von der negativen zu unterscheiden; unter Olivenöl ist dies jedoch schlechterdings gar nicht mehr möglich, weil unter diesen Verhältnissen von einer wahrnehmbaren Lichterscheinung überhaupt nichts mehr vorhanden ist.

Es war mir sonach trotz vielfacher Bemühungen nicht möglich, die von Doubrava behauptete grössere Länge des negativen Büschels unter Olivenöl beobachten zu können.

Hingegen spricht eine andere, leicht constatirbare Erscheinung dafür, dass überhaupt die Länge des negativen Büschels unter Olivenöl nicht grösser, sondern geringer sei, als jene des positiven Büschels und sich sonach analog wie in Luft verhalte.

Wie ich in § 3 angegeben habe, erhält man bei constanter Schlagweite des Funkens bei Entladung einer Leydener Flasche einen bedeutend grösseren Wärmeeffect im Luftthermometer, wenn die Flasche negativ geladen ist und die innere Flaschenbelegung mit der plattenförmigen Electrode des Funkenmikrometers, die äussere Belegung aber mit der kugelförmigen Electrode des Mikrometers verbunden ist, als bei positiver Ladung.

Die bekannte Erscheinung der grösseren Schlagweite bei negativer Platte und positiver Kugel oder Spitze beruht da-

her auch auf der sogenannten Asymmetrie der Niveauflächen, resp. auf dem Umstande, dass die negative Electricität aus metallischen Electroden leichter in Luft oder andere Gase — unter sonst gleichen Umständen — austreten kann, als die positive Electricität.

Lässt man aber zwischen einer Platte und einer senkrecht dazu gestellten Spitze den Funken unter Terpentinöl oder Olivenöl überschlagen, so ist gleichfalls die Funkenlänge bedeutend grösser, wenn die Platte negativ, die Spitze positiv ist, als bei umgekehrter Schaltung.

Bei dem von mir verwendeten grossen Inductorium ergaben sich nachstehende Schlagweiten:

	Platte +, Spitze —	Platte —, Spitze +
In Luft	110 mm	260 mm
„ Olivenöl	18 „	40 „

Die Erscheinung der grösseren Schlagweite zwischen negativer Platte und positiver Spitze erfolgt also unter Olivenöl in ganz gleicher Weise wie in Luft. Dasselbe Resultat ergibt sich bei Terpentinöl.

Die behauptete Umkehrung der Asymmetrie der Niveauflächen in schlecht leitenden Flüssigkeiten ist somit, meiner Ueberzeugung nach, nicht vorhanden, und hat diese Erscheinung vielmehr in allen jenen Medien, innerhalb welchen electrische Funkenentladungen stattfinden, Gültigkeit.

Zum Schlusse erlaube ich mir, an dieser Stelle der geehrten chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien, welche mich in der Ausführung meiner Experimentalarbeiten schon vor längerer Zeit durch Gewährung einer Subvention unterstützte, meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Wien, im März 1889.

VIII. *Ueber die Magnetisirungsfunction von Eisenringen; von G. vom Hofe.*

(Inauguraldissertation, für die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verfasser.)

(Hierzu Taf. V Fig. 9.)

I. Nach der Poisson'schen Theorie der magnetischen Induction besteht zwischen den magnetischen Momenten M von Eisenkörpern und der magnetisirenden Kraft u eine Beziehung, die gegeben ist durch die Gleichung:

$$M = k \, . \, u.$$

Der Factor k, der das Verhältniss der Magnetisirung zur magnetisirenden Kraft ausdrückt, heisst die Magnetisirungszahl. Dieselbe hat die physikalische Bedeutung, dass sie gleich ist dem magnetischen Moment, welches ein sehr dünner Stab von der Einheit des Volumens unter der magnetischen Scheidungskraft Eins annimmt.

Die von Poisson als constant angenommene Grösse sollte nur von der Natur der Körper und von secundären Einwirkungen, z. B. von der Temperatur, abhängig sein. Jedoch zeigten spätere Untersuchungen, dass zwischen magnetischem Moment und magnetisirender Kraft eine Proportionalität nicht stattfinde, dass vielmehr für kleinere Werthe von u das magnetische Moment rascher, für grössere langsamer als die magnetisirende Kraft wächst. Es folgt daraus, dass k nicht constant, sondern eine Function der magnetisirenden Kraft ist. Infolge dieser Abhängigkeit von k sind die Poisson'schen Fundamentalgleichungen im allgemeinen nicht mehr richtig. Kirchhoff[1]) hat nun unter Annahme der Abhängigkeit der Grösse k die Poisson'schen Gleichungen verallgemeinert und später eine Ableitung gegeben zur Berechnung von k an Ringen.[2])

Er führte k als eine Function der magnetisirenden Kraft in seine Rechnungen ein. Wir wollen die Function wegen ihrer Abhängigkeit von der Scheidungskraft u mit $f(u)$ bezeichnen. Indem ich betreffs der Arbeiten, die über diesen Gegenstand handeln, auf G. Wiedemann[3]) verweise, sei hier

---

1) Kirchhoff, Crelle's Journ. 48. p. 370. 1853.

2) Kirchhoff, Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 1. 1870.

3) G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. 3. p. 432. 1883.

nur einiges über die an Ringen angestellten Untersuchungen gesagt. Der erste, der die von Kirchhoff für Ringe gegebene Theorie geprüft hat, war Stoletow.[1] Derselbe hat nur einen Ring mit quadratischem Querschnitt zu seiner Untersuchung gewählt. Rowland[2], dessen Untersuchungen sehr umfangreich sind, hat Ringe mit rundem Querschnitt und von verschiedener Eisensorte gewählt und gezeigt, dass die Function $f(u)$ in ihrem Verlauf von der Eisensorte abhängig ist, während Stoletow nur allgemein ihre Abhängigkeit von der Scheidungskraft zeigt. Baur[3] hat bei seinen Untersuchungen an Ringen sein Augenmerk besonders auf den Einfluss der Temperatur auf den Verlauf von $f(u)$ gerichtet. Es ist also nirgends die Frage erörtert, ob die Function $f(u)$ bei gleicher Eisensorte von der Form des Eisenkörpers abhängig sei. Kirchhoff nimmt allerdings in seiner Theorie an, dass die Gestalt des Körpers ohne Einfluss sei auf den Verlauf von $f(u)$, es ist diese Annahme jedoch nicht ohne weiteres gerechtfertigt. Viele Vorgänge bei der Magnetisirung, wie z. B. der Einfluss der Temperatur und die magnetische Nachwirkung deuten darauf hin, dass bei derselben auch Molecularkräfte als thätig angenommen werden müssen. Ist das aber der Fall, so wird im allgemeinen auch die Gestalt des Eisenkörpers von Einfluss auf die Magnetisirung sein. Es dürfte daher nicht uninteressant sein, auch den Verlauf von $f(u)$ nach dieser Seite hin zu untersuchen.

Nachfolgende Darstellung enthält die Resultate der Beobachtungen, die von mir im physikalischen Institute der Universität Greifswald in Bezug hierauf angestellt sind. Zu diesem Zwecke liess ich drei Ringe anfertigen mit verschiedenem Querschnitt, aber von derselben Eisensorte. Die Herstellung geschah bei allen Ringen in gleicher Weise; nachdem sie fertig geschmiedet waren, wurden sie bis zur Rothgluth erwärmt und dann unter Bedeckung langsam abgekühlt, sodass angenommen werden darf, die Ringe seien in Bezug auf ihr

1) Stoletow, Pogg. Ann. **146.** p. 442. 1872.
2) Rowland, Phil. Mag. **46.** p. 140. 1878.
3) Baur, Wied. Ann. **11.** p. 394. 1880.

magnetisches Verhalten sowohl untereinander als auch jeder für sich überall gleich.

Die Ringe wiegen je ungefähr 700 g. Die Querschnitte der Ringe sind ziemlich inhaltsgleich, aber der Form nach verschieden.

Ring A hat quadratischen Querschnitt, B und C rechteckigen, so zwar, dass bei B die längere Seite des Rechtecks in der Richtung des Radius, bei C in der Rotationsaxe liegt. Die Dimensionen der Ringe sind mit einem Kathetometer genau bestimmt worden. In der folgenden Tabelle sind der äussere Durchmesser d_1, der innere d_2, die Höhe h und das specifische Gewicht s übersichtlich für die drei Ringe zusammengestellt, als Längeneinheit sind Millimeter angenommen.

	d_1	d_1	h	s
A	162,55	134,55	13,90	7,720
B	198,63	118,70	4,68	7,724
C	156,60	147,25	39,53	7,748

Jeden Ring habe ich zunächst mit Papier belegt und mit Band bewickelt. Dann wurden dieselben je in drei verschiedenen Windungslagen, die unter sich noch isolirt wurden, mit einem Drahte von 1 mm Dicke (Primärdraht) umwickelt, auf diesen Draht wurde ein zweiter Draht (Secundärdraht) in mehreren Windungen gelegt. Ein durch den Primärdraht gehender Strom erzeugt dann in dem geschlossenen Secundärdrahte einen momentanen Strom, wenn die Richtung des Primärstromes plötzlich umgelegt wird. Der Integralwerth E der inducirten electromotorischen Kraft nach absolutem, electromagnetischen Maass ausgedrückt, ist nach der von Kirchhoff gegebenen Theorie:

$$E = 2nn'i\{4\pi f(u)M + P\}. \tag{1}$$

Das erste Glied des Ausdrucks rührt von den durch das Ummagnetisiren des Eisens inducirten Strömen her, das zweite von der directen Voltainduction der beiden Drähte.

Es bedeuten darin:

n und n' die Zahlen der Windungen des primären und Drahtes;

i die Intensität des Hauptstromes nach absolutem Maasse gemessen;

M ein über den Querschnitt des Eisenkerns ausgedehntes Integral von der Form $\int dS/\varrho$, wo dS ein Flächenelement jenes Querschnitts, ϱ die Entfernung dieses Elements von der Rotationsaxe des Ringes ist;

P ein ähnliches Integral, bezogen auf die Fläche einer Primärwindung;

$f(u)$ ist die Magnetisirungsfunction des Eisens, und das Argument u, auf das sich $f(u)$ bezieht, ist der Mittelwerth der Scheidungskraft. Dieselbe ist $= 2ni/\varrho$ für einen Punkt (ϱ) des Ringes, folglich:

$$u = \frac{2niM}{S}, \tag{2}$$

wo S die ganze Fläche des Eisenquerschnitts ist.

Kennen wir also die Form und Dimensionen des Ringes und der Primärwindungen, sowie die Zahl dieser und des secundären Drahtes, so lässt sich für jedes nach absolutem Maasse auszudrückende u die Function $f(u)$ berechnen, sobald man nur das Verhältniss von E/i ebenfalls in absolutem Maasse gemessen hat.

II. Der Grundgedanke meiner Bestimmungsmethode ist folgender:

Wie wir gesehen haben, kommt es darauf an, den Quotienten E/i, also das Verhältniss der inducirten electromotorischen Kraft zu dem inducirenden Strome zu messen, oder auch, da $J.W = E$ ist, auf den Quotienten J/i, wo W der Widerstand in der Leitung ist, die der Inductionsstrom durchläuft. Sind S die Anzahl der Scalentheile, um die das Galvanometer, an dem die Beobachtung mit Fernrohr und Scala geschah, beim Inductionsstoss ausschlägt, so ist, da die Stromstärken den Ausschlägen proportional sind:

$$J = \delta . S.$$

Für den constanten Strom gilt, wenn s die Scalentheile bei constanter Ablenkung, die ähnliche Gleichung:

$$i = \varkappa . s.$$

Es kommt also bei Bestimmung von J/i auf den Quotienten $\delta/\varkappa$ besonders an; derselbe wurde nach drei in Abschnitt III angegebenen Methoden bestimmt. Die Anord-

nung des Experiments geschah in folgender Weise. Der Hauptstrom ging über einen Commutator, den Primärdraht des Ringes und einen Widerstandskasten zu den beiden Enden eines Drahtes *b*, der als Verzweigungsdraht diente, die von *b* ausgehende Zweigleitung war über eine Wippe zum Galvanometer gelegt, der Secundärdraht war ebenfalls zu der Wippe geführt. Es konnte nun bei passender Stellung der Wippe das eine mal der in der Zweigleitung fliessende Theil des Hauptstromes, also auch dieser selbst gemessen werden, das andere mal der im Secundärdrahte entstehende Inductionsstrom. Ich habe bei der Erzeugung des Inductionsstromes durchweg die Stromumkehrung angewandt; hierbei werden die Resultate weniger vom remanenten Magnetismus beeinträchtigt als beim Schliessen und Oeffnen des Stromes. Es wurde für den Inductionsstrom immer das Mittel aus acht Beobachtungen genommen, der Hauptstrom wurde zweimal vor dem Inductionsstrome gemessen und einmal nachher, um etwaige Aenderungen des Hauptstromes feststellen zu können, die dann natürlich die vorherige Bestimmung des Inductionsstromes ungültig machten.

III. 1. Die Bestimmung des Quotienten $\delta/\varkappa$ geschah erstens mittelst der Schwingungsmethode. Sind S und s die Ausschläge für einen Stromstoss und einen constanten Strom, so ist:

$$J = \left\{ \frac{\sqrt{\lambda^2 + \pi^2}}{T \cdot \gamma} e^{\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\lambda}} \right\} S, \qquad i = \frac{\lambda^2 + \pi^2}{T^2 \gamma} \cdot s,$$

also:
$$\frac{J}{i} = \frac{T}{\sqrt{\lambda^2 + \pi^2}} e^{\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\lambda}} \frac{S}{s}.$$

T ist die Schwingungsdauer der Nadel, λ bedeutet das logarithmische Decrement, dasselbe wurde bestimmt aus dem ersten Ausschlage s_1 und der constanten Ablenkung s_0 nach der Formel: $s_1 = s_0 (1 + e^{-\lambda})$.

In der Gleichung für J/i bedeutet der Factor von S/s die Grösse $\delta/\varkappa$. Dieselbe konnte also mittelst der Schwingungsdauer und des Decrements λ bestimmt werden.

Diese Bestimmung ist jedoch etwas umständlich und ausserdem mit Sicherheit nur da anzuwenden, wo sich die Schwingungsdauer genau ermitteln lässt. Da ich ein Gal-

vanometer mit kurzer Schwingungsdauer benutzte, wie sie jetzt immer allgemeiner in Gebrauch kommen, so sah ich mich nach anderen zweckmässigeren Methoden um.

Ich bestimmte ferner $\delta / \varkappa$ mit Hülfe eines Condensators. Ist C die Capacität eines Condensators und E die Electricitätsmenge, die den halben Stromstoss im Galvanometer veranlasst, wenn der Condensator entladen wird und die entgegengesetzte Ladung erhält, so ist:

$$J = C.E,$$

nach früherem ist auch: $J = \delta . S.$

Geschieht die Messung der absoluten Stromstärke mittelst einer Stromverzweigung, wie in unserem Falle, so ist:

$$i = \frac{E.b}{ab + bc + ac} = \varkappa . s$$

nach früherem.

a ist der Widerstand des Hauptstromkreises,

b ist der Widerstand des Verzweigungsdrahtes,

c ist der Widerstand der Zweigleitung, in dem das Galvanometer aufgestellt ist. Ist b sehr klein, so geht die Formel über in:

$$i = \frac{E.b}{ac} = \varkappa . s.$$

Diese Formel gab hinreichende Genauigkeit.

Nach obigem ist: $$E = \frac{\varkappa . s . a . c}{b},$$

$$J = C.E = \frac{C.\varkappa . s . ac}{b} = \delta . S,$$

daraus folgt: $$\frac{\delta}{\varkappa} = \frac{C.ac}{b} \cdot \frac{s}{S}.$$

Die Messung geschah nun auf folgende Weise. Es wurde die Verzweigung bei b aufgehoben und ein Mikrofarad, also $C = 10^{-15}$ eingeschaltet. Durch Umlegen eines Commutators entstand ein Stromstoss, der im Galvanometer einen Ausschlag hervorbrachte. Die Hälfte dieses Ausschlages ist S; dann wurde der Condensator geschlossen und die Verzweigung wieder hergestellt, um so den constanten Strom zu messen. Die Reduction des an der Scala beobachteten Ausschlags geschah nach der Tabelle von F. Kohlrausch.[1])

Den Widerstand von b bestimmte ich so, dass einmal

1) F. Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Physik. 1884. Tab. 21a.

ein Draht von bekanntem Widerstande als Verzweigung genommen wurde, das andere mal b. Durch Vergleichung der durch die beiden Zweigleitungen gehenden Stromstärken konnte b gefunden werden. Es war:

$$b = 0{,}004\,475 \text{ Ohm}.$$

Der als bekannt vorausgesetzte Widerstand war *0,1* Ohm.

3. Die dritte Bestimmung von $\delta/\varkappa$ war folgende: Wird ein Holzring, dessen Dimensionen vorher genau bestimmt waren, mit Draht umwickelt und auf diesen ein Inductionsdraht gewunden, so muss beim jedesmaligen Umlegen des durch den ersten Draht gehenden Stromes ein Inductionsstoss entstehen, der analog der Kirchhoff'schen Formel für Eisenringe den Werth hat:

$$J = \frac{2nn'i}{W}\int\frac{dS}{\varrho},$$

oder, wenn h die Höhe des Ringes ist:

$$J = \frac{2nn'ih}{W}\int\frac{d\varrho}{\varrho}, \qquad F = 2nn'h\int\frac{d\varrho}{\varrho},$$

also:

$$J = \frac{F.i}{W} = \delta.S.$$

Bei vorhandener Stromverzweigung ist nach früherer Bezeichnung:

$$i = \frac{c}{b}\cdot\varkappa.s, \quad \text{daher} \quad J = \frac{F}{W}\cdot\frac{c}{b}\cdot\varkappa.s = \delta.S,$$

$$\frac{\delta}{\varkappa} = \frac{s}{S}\cdot\frac{F}{W}\cdot\frac{c}{b}.$$

Mit Hülfe dieser Methode liess sich $\delta/\varkappa$ am bequemsten bestimmen, da sie die gleiche Anordnung wie die Beobachtungen am Eisenringe verlangte. F konnte ein für allemal genau aus den Dimensionen des Holzringes und den Windungen berechnet werden; n, die Anzahl der Primärwindungen, war 450, $n' = 531$. Es war ferner der äussere Radius der Primärwindungen 12,045 cm, der innere 9,905 cm, die Höhe derselben 4,12 cm. Hieraus berechnete sich:

$$F = 385\,204.$$

Es empfahl sich daher, diese Methode wegen ihrer Einfachheit zur Controlirung der Beobachtungen an den verschiedenen Tagen anzuwenden; somit wurden alle Aenderungen, die etwa am Galvanometer oder in der Umgebung

stattgefunden hatten, täglich berücksichtigt, da sie in einer Aenderung von $\delta/\varkappa$ zu erkennen waren.

Wie gross die Uebereinstimmung der Werthe für $\delta/\varkappa$, gefunden nach den drei Methoden, war, mag an einigen Werthen gezeigt werden.

Der Werth von $\delta/\varkappa$ war bestimmt nach:

Methode	1)	0,7617
„	2)	0,7631
„	3)	0,7604.

Bei vergrösserter Schwingungsdauer fand ich für dasselbe Galvanometer:

nach	Methode	1)	1,3244
„	„	2)	1,3196
„	„	3)	1,3211.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, dass die Methoden 2 und 3, miteinander verbunden, uns ein sehr einfaches Mittel an die Hand geben, um die Capacität eines Condensators zu bestimmen. Die Berechnung von $f(u)$ war nach Bestimmung von $\delta/\varkappa$ mit Hülfe der sonstigen Betrachtungen sehr leicht.

Als Einheiten bei sämmtlichen Berechnungen gelten cm, g, sec. Die Stromstärke i des Hauptstromes wurde mit einer Tangentenbussole von bekanntem Reductionsfactor bestimmt, die Kenntniss derselben war nöthig zur Bestimmung des Arguments u von $f(u)$.

IV. Im Folgenden sind auf Tabelle I, II und III die für die Ringe A, B und C gefundenen Werthe von $f(u)$ angegeben, die erste Verticalreihe gibt die Argumente u, die zweite die zugehörigen $f(u)$. Die Tabelle IV gibt Untersuchungen an, die ich an einem Ring anstellte, der ursprünglich als Versuchsmaterial dienen sollte, sich aber als unbrauchbar erwies. Eine im hiesigen chemischen Institute angestellte Untersuchung des Ringes ergab grosse Beimengung von Kohle und etwas Mangan. Die Tabelle dürfte wegen ihres ganz abweichenden Verhaltens von $f(u)$ auch ein gewisses Interesse haben, das Maximum von $f(u)$ wird nur äusserst langsam erreicht und liegt an einer ganz anderen Stelle wie sonst, während es gewöhnlich in der Nähe von $u = 3$ auftritt, zeigt es sich hier erst bei $u = 12{,}6$.

Tabelle I.

Nr.	u	$f(u)$	Nr.	u	$f(u)$	Nr.	u	$f(u)$
1	0,460	34,37	9	3,961	166,8	17	16,80	63,10
2	0,671	39,73	10	4,582	158,7	18	20,72	52,54
3	0,876	47,82	11	5,074	150,6	19	25,85	42,94
4	1,251	90,62	12	5,676	145,9	20	30,32	37,89
5	1,773	154,5	13	6,282	137,1	21	38,38	30,47
6	2,173	172,5	14	7,492	121,2	22	45,29	26,21
7	3,058	178,4	15	10,10	96,62	23	53,13	22,63
8	3,572	174,2	16	13,65	75,39			

Tabelle II.

Nr.	u	$f(u)$	Nr.	u	$f(u)$	Nr.	u	$f(u)$
1	0,522	31,99	11	2,080	129,0	21	10,62	91,61
2	0,627	33,33	12	2,504	147,8	22	11,98	83,89
3	0,719	35,92	13	2,966	156,7	23	13,58	69,91
4	0,896	41,34	14	3,148	158,7	24	15,23	62,87
5	1,297	63,36	15	3,515	158,3	25	17,01	57,53
6	1,424	73,39	16	3,798	156,9	26	19,59	51,01
7	1,579	88,29	17	4,516	150,9	27	25,71	40,93
8	1,673	97,51	18	6,284	130,5	28	32,89	32,94
9	1,794	108,2	19	7,139	119,2	29	45,23	24,56
10	1,940	119,9	20	7,936	111,8			

Tabelle III.

Nr.	u	$f(u)$	Nr.	u	$f(u)$	Nr.	u	$f(u)$
1	0,457	37,51	13	2,585	196,4	25	8,634	113,8
2	0,605	41,76	14	2,770	202,3	26	9,658	104,4
3	0,796	48,03	15	3,193	194,1	27	10,82	95,30
4	1,011	59,51	16	3,405	192,4	28	12,29	85,47
5	1,197	75,14	17	3,730	187,2	29	14,29	75,68
6	1,385	103,0	18	4,005	182,0	30	16,09	68,06
7	1,514	123,7	19	4,385	175,9	31	22,33	50,81
8	1,598	129,9	20	4,791	168,1	32	24,81	46,49
9	1,618	136,0	21	5,404	157,2	33	28,61	40,73
10	1,945	170,3	22	6,655	137,2	34	34,12	34,61
11	2,088	183,1	23	7,529	126,1	35	39,43	30,47
12	2,375	193,2	24	7,782	123,1	36	46,41	26,12

Tabelle IV.

Nr.	u	$f(u)$	Nr.	u	$f(u)$	Nr.	u	$f(u)$
1	1,598	5,683	6	6,368	12,20	11	13,59	17,10
2	2,295	6,292	7	7,754	14,35	12	13,92	16,74
3	2,841	6,696	8	9,882	16,62	13	15,57	16,68
4	3,726	7,584	9	11,36	16,86	14	19,24	14,24
5	4,699	9,036	10	12,61	17,30			

Die in den Tabellen I, II und III gegebenen Werthe sind berechnet nach der von **Kirchhoff** gebildeten Formel; jedoch ist dieselbe eigentlich nur dann richtig, wenn die Aenderungen, die der Radius ϱ in dem Ringe erfährt, gegen seine Grösse klein sind, der Ring also unendlich dünn ist.

Kirchhoff führt die Formel nicht für endliche Ringe aus, sondern sagt nur, die electromotorische Kraft des vom ganzen Ringe herrührenden Stromes sei gleich der Summe der electromotorischen Kräfte jedes einzelnen unendlich dünnen Ringes, wie aber diese Summenformel zur Rechnung brauchbar zu machen ist, wird nicht erwähnt. Da die magnetisirene Kraft u sich mit dem Radius des Ringes, und somit auch $f(u)$ ändert, muss bei der Summirung die Function mit unter das Integralzeichen gesetzt werden, die **Kirchhoff**'sche Gleichung wird demnach, auf endliche Ringe angewandt, so zu schreiben sein:

$$E = 2nn'i\left\{4\pi\int f(u)\cdot\frac{dS}{\varrho} + P\right\}.$$

Die folgenden Tabellen sind aus den früheren hiernach umgerechnet worden. Für die Einzelheiten der Rechnungsmethode verweise ich auf meine Dissertation. Die zu u gehörende Magnetisirungszahl ist jetzt $f_1(u)$.

Tabelle I_a.

u	$f_1(u)$	Nr.
0,6	37,647	1. 2. 3.
0,8	43,104	2. 3. 4.
1,0	61,015	3. 4. 6.
1,2	83,804	3. 4. 5.
3,0	179,405	6. 7. 8.
4,0	166,185	8. 9. 10.
6,0	141,255	12. 13. 14.
10,0	98,208	14. 15. 16.
15,0	72,934	16. 17. 18.
20,0	54,640	17. 18. 19.

Tabelle II_a.

u	$f_1(u)$	Nr.
0,7	34,49	1. 3. 4.
0,8	37,20	2. 3. 4.
1,0	43,01	3. 4. 5.
1,5	74,87	5. 7. 9.
1,5	75,71	6. 8. 9.
2,5	147,38	10. 12. 13.
2,5	147,31	11. 12. 13.
2,8	154,56	12. 13. 14.
3,2	160,81	13. 14. 15.
4,0	158,07	14. 16. 17.
6,0	139,74	17. 18. 19.
10,0	96,95	20. 21. 23.
15,0	70,26	22. 24. 25.
20,0	51,45	24. 26. 27.

Tabelle III_a.

u	$f_1(u)$	Nr.	u	$f_1(u)$	Nr.
0,6	41,59	1. 2. 3.	3,0	197,23	14. 15. 16.
1,1	65,41	4. 5. 6.	4,0	182,11	17. 18. 19.
1,5	122,28	6. 7. 8.	6,0	147,68	20. 21. 22.
2,0	175,91	10. 11. 12.	10,0	100,65	26. 27. 28.
2,5	194,45	12. 13. 14.	16,0	68,44	29. 30. 31.
2,7	201,08	13, 14. 15.			

Die in den Tabellen I_a, II_a, III_a und IV angegebenen Werthsysteme sind in Tafel I graphisch dargestellt, indem $f(u)$ als Function von u aufgefasst ist.

Nach der von Kirchhoff erweiterten Poisson'schen Theorie hätte bei der Gleichheit des Materials erwartet werden müssen, dass für alle drei Ringe zu demselben u auch ein gleicher Werth von $f_1(u)$ gehöre. Die Uebereinstimmung trifft jedoch bei schwächeren Kräften nicht ein. $f_1(u)$ fällt für den Ring C, der reifenförmig war, am grössten aus, für B, der plattenförmig war, am kleinsten, und erst bei grösser werdendem u verschwinden die Abweichungen mehr und mehr. Die grösste Abweichung zeigt der sogenannte Wendepunkt; für den Ring A, der in der Form und Grösse dem von Stoletow untersuchten ziemlich gleich kommt, liegt derselbe bei 180, während Stoletow denselben bei 175 findet. Die magnetischen Momente sind für den Wendepunkt ziemlich verschieden. Für Ring A ist dasselbe 538,2, für B 514,56, für C 542,92. Es steht also auch hier, wie bei dem Verlaufe von $f_1(u)$, der Ring A in der Mitte, was um so weniger merkwürdig ist, als A auch insofern zwischen B und C steht, dass die Aenderungen des Radius ϱ bei B grösser und bei C kleiner sind, als bei A, die Differenz des äusseren und inneren Radius ist bei A 14 mm, bei B 39,965 mm, bei C 4,675 mm.

Die Erscheinung lässt sich wohl folgendermassen erklären. Bei gleicher Stromstärke ist u um so grösser, je kleiner ϱ ist. Denken wir uns nun jeden Ring in unendlich viele Elementarringe zerlegt, sodass ϱ_n in demselben als constant angesehen werden kann, es wird dann die Magnetisirung im kleinsten Ringe am grössten sein, im grössten am kleinsten, wenn die Stromstärke der magnetisirenden Kraft überall dieselbe ist. Halten wir die Vorstellung drehbarer Molecularmagnete fest, so werden im kleinsten Ringe die Mole-

cüle am meisten in die Richtung der Tangente gedreht sein, also den kleinsten Winkel mit ihr bilden. Die Molecüle des benachbarten Ringes werden einen etwas grösseren Winkel mit der Tangente bilden, die des äussersten Elementarringes den grössten. Die Molecularmagnete sind also in den einzelnen Elementarringen nicht parallel miteinander, es kommen daher Componenten gegenseitiger Abstossung zur Geltung, die die Winkel der Molecularmagnete mit den Tangenten zu verändern suchen. Jemehr Elementarringe sich in dieser Weise beeinflussen, um so grösser muss der Unterschied der in die Erscheinung tretenden und der wirklich stattgefundenen Magnetisirung sein. Es ist hiernach einleuchtend, dass der Ring *B* das kleinste magnetische Moment zeigen muss, dagegen *C*, als der aus den wenigsten Elementarringen bestehende, das grösste, was auch der Fall ist.

Ein Gesetz für die Beziehungen aufzustellen, die stattfinden zwischen den Werthen von $f_1(u)$ für *A*, *B*, *C* und den Dimensionen derselben, scheint mir vorläufig nicht möglich, fehlt uns doch die Kenntniss der Hauptsache, nämlich wie die Dimensionen ihren Einfluss auf magnetische Erscheinungen bethätigen, ob durch Molecularkräfte oder durch magnetische Kräfte. Wahrscheinlich ist, dass die Poisson-Kirchhoff'sche Theorie insofern einer Ergänzung bedarf, als sie die Molecularеinwirkungen bei der Theorie der magtischen Induction nicht in genügender Weise berücksichtigt.

Die Erscheinung des permanenten Magnetismus verlangt unabweislich die Annahme von mechanischen Molecularkräften, welche die gedrehten Molecüle theilweise in der abgelenkten Lage festhalten. Wären nur magnetische Kräfte zwischen ihnen thätig, so müssten sich die Molecüle, unter der Voraussetzung freier Beweglichkeit, nach dem Verschwinden der magnetisirenden Kraft stets wieder so ordnen, dass sie nach aussen keine Wirkung ausüben. Der Körper müsste also nach der Magnetisirung ebenso unmagnetisch sein, wie vorher. Ebenso verlangt die von Warburg und Auerbach eingehend untersuchte magnetische „Nachwirkung" die Annahme von mechanischen Kräften, die umsomehr in die Erscheinung treten, je geringer die Scheidungskraft ist.

Phys. Inst. der Univ. Greifswald, April 1889.

IX. *Calorimetrische Untersuchungen; von C. Dieterici.*

(Hierzu Taf. V Fig. 10.)

I. Die Verdampfungswärme des Wassers bei 0°.

Seit Regnault's umfassenden Experimentaluntersuchungen über die Verdampfungswärme des Wassers liegen keine neueren Messungen derselben Grösse vor. Regnault ermittelte bei seinen Versuchen die Gesammtwärme des bei Temperaturen von 65° bis 183° der Celsius'schen Scala gesättigten Wasserdampfes, indem er als Einheit diejenige Wärmemenge zu Grunde legte, welche 1 g Wasser von 15° um einen Grad erwärmt. Aus der in dieser Einheit gemessenen Gesammtwärme liess sich die Verdampfungswärme bei denselben Temperaturen berechnen. Das Ergebniss seiner Versuche ist bekannt: es liess sich ausgedrückt in jenen Wärmeeinheiten die Verdampfungswärme r als Function der Temperatur t, bei welcher die Verdampfung stattfand, darstellen durch die Gleichung:

$$r = 607 - 0{,}708\, t.$$

Die wenigen Versuche, welche Regnault bei niederen Temperaturen ausführte, wichen von dem Resultate, welches sich aus den bei den höheren Temperaturen ausgeführten Beobachtungen berechnen liess, erheblich ab; Regnault verwarf dieselben, weil sie ihm nicht so sicher erschienen wie jene, und vertraute mehr dem Ergebniss der Berechnung. So wünschenswerth es war, sichere Daten auch für niedere Temperaturen zu gewinnen, so ist doch experimentell diese Frage in der Zwischenzeit nicht in Angriff genommen.

Inzwischen ist die Theorie vorangeeilt und hat ergeben, dass der Zusammenhang, der zwischen der Verdampfungswärme einer Substanz und der Verdampfungstemperatur besteht, nicht ein so einfacher ist, wie ihn die obige Gleichung darstellt, sondern dass, wenn J das mechanische Aequivalent der Wärme, ϑ die absolute Temperatur, bei welcher die Verdampfung stattfindet, p die Spannung des bei der Temperatur ϑ gesättigten Dampfes und s und v die specifischen Volumina der Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes be-

deutet, dieser Zusammenhang gegeben ist durch die Gleichung:

$$J . r = \vartheta . (v - s) \frac{dp}{d\vartheta} .$$

Die einzelnen in dieser Gleichung vorkommenden Grössen sind uns leider fast sämmtlich nicht mit der Sicherheit bekannt, dass sich daraus eine Berechnung der Verdampfungswärme und dadurch eine Vergleichung mit den Beobachtungen Regnault's ableiten liesse. Es gilt dies in erster Linie von dem specifischen Volumen der gesättigten Dämpfe (v), dann weiter von der Spannungszunahme $dp / d\vartheta$, welche namentlich in niederen Temperaturen unsicher ist, und endlich auch von J, dem mechanischen Aequivalent der Wärme, welches wir wegen der uns nur unsicher bekannten Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur nicht mit der erforderlichen Sicherheit für die Regnault'sche Calorie angeben können.

Bei einer früheren Untersuchung hatte sich mir das Eiscalorimeter von Bunsen als ein für Wärmemessungen hervorragend sicherer Apparat erwiesen, sodass mir die Frage nahe lag, ob dasselbe nicht auch für die Untersuchung der Verdampfungswärme verschiedener Substanzen verwendbar sei.

Würde man dabei in der Weise verfahren, dass man aus einem äusseren Gefässe die Flüssigkeit in das Calorimeter hinein destilliren liesse, und würde suchen, die Condensationswärme der Dämpfe durch die Eisschmelzung zu ermitteln, so würden wesentliche Fehler den Versuch beeinträchtigen. Zunächst würde durch die das äussere Verdampfungsgefäss mit dem im Calorimeter befindlichen Condensator verbindenden Röhrenleitungen Wärme durch Leitung übermittelt werden und dadurch ein nur unsicher eliminirbarer Fehler entstehen.

Zweitens aber würden die bei höherer Temperatur entwickelten Dämpfe sich bei einer unbekannten Temperatur condensiren, man würde die Gesammtwärme der Dämpfe durch das Calorimeter erhalten und hätte aus dieser die Verdampfungswärme zu berechnen, eine Berechnung, welche namentlich beim Wasser wegen Mangels einer sicheren Kenntniss der specifischen Wärme des Wassers unsicher ist.

Dagegen konnte man sich die Frage vorlegen, ob man nicht umgekehrt verfahren kann, also bei der Temperatur des Calorimeters — 0°, die Verdampfung durch Druckerniedrigung einleiten und die zur Verdampfung nöthige Wärme messen durch den Gefrierprocess im Calorimeter. Die Vortheile, welche eine Versuchsanordnung in dem angegebenen Sinne bietet, sind einleuchtend: man hat keine Fehler, welche von einer Wärmeleitung herrühren, zu befürchten, und zweitens bestimmt man die Verdampfungswärme der Flüssigkeit direct und nicht durch den Umweg der Gesammtwärme. Die einzige Frage, welche sich der Ausführung des bezeichneten Planes entgegenstellte, war die, ob das Eiscalorimeter ebenso sicher functionirt, wenn man den Gefrierprocess beobachtet, wie bei Beobachtung des Schmelzprocesses in demselben. In der Construction des Apparates liegt offenbar kein Grund vor, welcher einer Verwendung des Apparates in umgekehrter Weise, wie bei den bisherigen Versuchen entgegenstünde. Und in der That hat sich die Vermuthung, dass sich der Gefrierprocess im Calorimeter ebenso sicher und regelmässig vollziehe, wie der Schmelzprocess, vollauf bestätigt, wie dies die im Folgenden zu beschreibenden Versuche beweisen.[1])

2. In Bezug auf das Eiscalorimeter und seine Behandlungsweise verweise ich auf meine frühere Mittheilung.[2]) Es sei hier nur kurz bemerkt, dass die Schuller-Wartha'sche Methode angewendet wurde, die Veränderungen des Eismantels im Calorimeter zu bestimmen durch das Gewicht des von der Saugspitze eingesogenen, resp. aus ihr austretenden Quecksilbers. Wie schon früher beschrieben, hängt der Zustand des Calorimeters, wenn jede äussere Zufuhr von Wärme durch Eisumhüllungen abgeschnitten ist, nur noch ab von dem Druck, unter welchem das Eis steht. Führt man die Saugröhre nach ihrem Austritt aus den Eisumhüllungen soweit hinab, dass das Niveau des Quecksilbers im Calorimeter

1) Hr. Chappuis hat kürzlich (Ann. de chim. et de phys. **15.** p. 498. 1888) das Eiscalorimeter in gleicher Weise zur Ermittelung der Verdampfungswärmen einiger bei Temperaturen unter 0° siedenden Flüssigkeiten (CO_2, SO_3 etc.) benutzt. Die im Folgenden mitgetheilten Versuche sind im Winter 1887—1888 ausgeführt worden.

2) C. Dieterici, Wied. Ann. **23.** p. 417. 1888.

und das der an die Saugspitze angesetzten Quecksilbernäpfe dasselbe ist, so tritt weder ein dauerndes Gefrieren, noch Schmelzen im Calorimeter ein.

Die einzige Verfeinerung, welche ich gegenüber den früheren Versuchen noch neuerdings angebracht habe, war die, dass ich das Calorimeter sammt den Eisumhüllungen in ein eigens zu diesen Versuchen gebautes, doppelwandiges Eisspind einsetzte. Dadurch waren zwei wesentliche Vortheile erreicht: es unterlag der äussere Theil der Saugröhre nicht den Schwankungen der Zimmertemperatur, sondern auch dieser Theil war auf constanter Nulltemperatur erhalten, und zweitens war man nicht gezwungen, das Calorimeter täglich behufs Erneuerung der Eisumhüllungen zu öffnen. Durch alle diese Vorsichtsmaassregeln war denn auch der Zustand des Calorimeters völlig constant gemacht: selbst wenn man mehrere Stunden hindurch das Calorimeter sich selbst überliess, konnte kaum durch Wägung ermittelt werden, dass in dieser Zeit eine Veränderung des Eismantels durch spontanes Gefrieren oder Schmelzen vor sich gegangen war.

Den Verdampfungsprocess suchte ich anfänglich in der Weise einzuleiten, dass ich in eine Glasröhre von mittlerem Durchmesser, etwa 6—8 mm, welche am einen Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasen war, eine willkürliche Menge Wassers brachte, dieses Wasser gefrieren liess und die Röhre dann gut luftdicht mit einer weiteren Röhrenleitung verband, welche am anderen Ende in einer grösseren Glaskugel endete. Während das Wasser gefroren war, wurde die ganze Röhrenleitung vollkommen luftleer gemacht und dann zugeschmolzen. Man liess dann das Eis am einen Ende aufthauen und setzte die Röhrenleitung in das Calorimeter ein, sodass das mit Wasser beschickte Röhrenende im Calorimeter sich befand, während die das andere Ende bildende grössere Glaskugel ausserhalb der Eisumhüllungen in eine Kältemischung gesetzt wurde. Das innere Gefäss des Calorimeters war bei diesen Versuchen mit Petroleum gefüllt. Man konnte erwarten, dass in dem luftleeren Röhrensystem eine Destillation des Wassers nach dem Orte niedrigster Temperatur — der äusseren Glaskugel — hin stattfinden würde. Es zeigte sich jedoch, dass diese Destillation eine

so langsame war, dass man auch nach etwa sechs Stunden nur unsicher bestimmbare Wassermengen erhielt. Auch eine Sprengel-Luftpumpe einfachster Construction, welche durch fallendes Quecksilber ein Vacuum herstellte und die gebildeten Dämpfe continuirlich fortschaffen sollte, erwies sich als zu langsam wirkend.

Bei Anwendung einer Töpler-Hagen'schen Luftpumpe statt der Sprengel'schen zeigte es sich, dass in dem Momente, wo die Pumpe geöffnet wurde, eine schnelle Verdampfung in das neu entstehende Vacuum hinein stattfand, und infolge der schnellen Wärmeentziehung das noch restirende Wasser gefror. Man führte also den bekannten Vorlesungsversuch aus, durch schnelle Verdampfung Wasser zum Gefrieren zu bringen. Auf das Resultat würde das Gefrieren keinen Einfluss ausüben, denn diejenige Wärmemenge, welche das restirende Wasser beim Gefrieren an das Calorimeter abgab, musste man bei der weiteren Verdampfung des Eises wieder gewinnen. Indessen verdampft Eis erheblich langsamer, und, um die Versuchsdauer, die ohnehin schon mehrere Stunden betrug, nicht unnöthig zu erhöhen, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Zunächst wurde, um eine schnelle Wärmevertheilung im Calorimeter zu erzielen, das Petroleum im inneren Gefässe desselben durch Quecksilber ersetzt. In dieses wurde ein am einen Ende zu einer kleinen Glaskugel aufgeblasenes und mit einer abgewogenen Menge Wassers beschicktes Glasrohr eingeführt, sodass es bis in den untersten Theil des inneren Calorimetergefässes hineinragte. Ueber das andere Ende des Glasrohres wurde ein Luftpumpenschlauch luftdicht übergeschoben und durch die das Calorimeter umgebenden Eisumhüllungen herausgeleitet. Das andere Ende war über das eine Ende einer horizontalliegenden, mit Schwefelsäure gefüllten Glasröhre übergeschoben, ein zweiter Luftpumpenschlauch vermittelte die Verbindung dieser Schwefelsäureröhre mit der Töpler-Hagen'schen Quecksilberluftpumpe. Ein Quetschhahn, welcher über den zweiten Schlauch geschoben war, gestattete, das in der Pumpe gebildete Vacuum allmählich mit dem Verdampfungsraume in Verbindung zu setzen, ein Vorgang, welcher nach der Geschwindigkeit, mit welcher die Luftblasen durch die

Schwefelsäureröhre hindurchgingen, regulirt werden konnte. Ein am ersten Schlauch seitlich angebrachtes Manometer gestattete, den Druck im Verdampfungsraume zu beobachten. Dieser Druck war kurz nach Verbindung des Vacuums der Pumpe mit dem Verdampfungsraume etwa 3 mm Hg.

Zu bemerken ist noch, dass das benutzte Wasser das käufliche destillirte Wasser war, es war nicht einer nochmaligen Destillation unterworfen. In der folgenden Tabelle sind die Daten der auf die angegebene Weise angestellten Versuche enthalten; die erste Spalte derselben gibt das Gewicht des Wassers an, mit welchem das Verdampfungsröhrchen beschickt worden war, und welches beim Versuche verdampft wurde, die zweite zeigt die Quecksilbermenge, welche bei diesem Process aus der Saugspitze in den angegebenen Zeiten ausgestossen wurde; aus den Zeiten ist zugleich die Versuchsdauer und die Geschwindigkeit der Verdampfung erkennbar. Vor und nach einem jeden Versuche wurde, während keine Verdampfung stattfand, beobachtet, wieviel Quecksilber im Laufe einer Stunde durch die geringe spontane Veränderung des Eismantels von der Saugspitze eingesogen, resp. ausgestossen wurde. Die aus diesen Beobachtungen sich ergebende Correction für die Versuchsdauer ist als „Calorimetercorrection“ in der dritten Spalte aufgeführt. Den beobachteten Quecksilbermengen entsprechen dann die in der vierten Spalte angegebenen Wärmemengen. Diese sind gemessen in mittleren Calorien, also in dem hundertsten Theile derjenigen Wärmemenge, welche ein Gramm Wasser von 0° auf 100° erwärmt, und zwar liegt der Berechnung der Mittelwerth der Beobachtungen von Bunsen, Schuller und Wartha und Velten zu Grunde, dass einer mittleren Calorie 15,44 mg Hg entsprechen. Aus den Zahlen der ersten und vierten Spalte ergeben sich die der fünften, welche die Verdampfungswärme für 1 g Wasser, gemessen in der soeben definirten Einheit, angeben.

Dass sämmtliches in dem Verdampfungsröhrchen enthaltene Wasser während des Versuches verdampft war, bewies die Beobachtung der Constanz des Calorimeters nach dem Versuch; denn wenn noch eine Spur von Flüssigkeit im Verdampfungsrohre zurückgeblieben wäre, so hätte diese in

der Stunde nach dem Versuch, während welcher die Luftpumpe noch in Thätigkeit gehalten wurde, verdampfen müssen. Einen zweiten Beweis hierfür lieferte auch die Constanz der Gewichte der leeren Verdampfungsröhren vor und nach den Versuchen. Die Wägungen sind mit von der Normalaichungscommission zu Berlin controlirten Gewichten ausgeführt und auf den luftleeren Raum reducirt.

Tabelle I.

Gewicht des Wassers	Ausgestossene Quecksilbermengen	Calorimeter-correction	Wärmemenge in mittleren Calorien	Verdampfungswärme für 1 g Wasser
0,293 87 g	1 Stunde: 2715,4 mg	+1,7 mg	175,98	598,84
0,354 235 „	1 „ 1404,0 „ 1 „ 1872,0 „ Summa: 3276,0 mg	−1,2 „	212,05	598,60
0,318 234 „	1 Stunde: 2595,0 „ 1 „ 353,9 „ Summa: 2948,9 mg	−8,8 „	189,77	596,33
0,197 536 „	1 Stunde: 1539,4 „ ½ „ 282,1 „ Summa: 1821,5 mg	−5,2 „	117,636	595,52
0,472 07 „	1 Stunde: 3425,1 „ 1 „ 907,5 „ 1 „ 3,9 „ Summa: 4336,5 mg	+4,8 „	281,172	595,61
0,521 888 „	1 Stunde: 1482,2 „ 1 „ 3006,9 „ 1 „ 316,0 „ Summa: 4805,1 mg	+6,0 „	311,60	597,05
0,383 996 „	1 Stunde: 1105,4 „ 1 „ 2430,7 „ Summa: 3536,1 mg	+6,4 „	229,437	597,50
			Mittel:	$r = 567,06$

3. Gegen die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche konnte man noch Bedenken haben. Da nämlich der Druck im Verdampfungsraume (ca. 3 mm Hg) geringer war als der Druck der bei 0° gesättigten Wasserdämpfe (4,5 mm), so konnte das Wasser Dämpfe bilden bei einer Temperatur, bei welcher die Spannung der gebildeten Dämpfe 3 mm betrug, also bei einer Temperatur unter Null. Dies würde nicht von Einfluss auf das Resultat sein, wenn die Dämpfe auf ihrem

Wege durch das Glasröhrchen bis zum Austritt aus dem Calorimeter ihre Temperaturerniedrigung vollständig an dasselbe abgegeben hätten. Dass dies letztere sicher der Fall war, dafür hatte man aber keinerlei Gewähr, wenn auch einmal die gute Wärmeleitung in dem mit Quecksilber gefüllten inneren Calorimetergefässe eine wesentliche Temperaturdifferenz zwischen dem verdampfenden Wasser und dem Eise des Calorimeters nicht zu Stande kommen liess, andererseits, wenn die Dämpfe noch mit einer Temperaturerniedrigung aus dem Calorimeter entwichen, die Geschwindigkeit des Fortschaffens der Dämpfe auf das Resultat von Einfluss sein musste. Wie man aus den stündlich ausgestossenen Quecksilbermengen in Tab. I erkennt, wurde diese Geschwindigkeit erheblich variirt, und man erhielt doch das gleiche Resultat. Trotzdem hielt ich es nicht für überflüssig, jene Bedenken bei einer etwas anderen Versuchsanordnung zu beseitigen.

Das Verdampfungsröhrchen wurde, um den Wärmeausgleich im Calorimeter noch mehr zu begünstigen, aus Platin in der Form wie die bis dahin benutzten Glasröhrchen hergestellt; über das obere Ende ein Schlauch gut dicht übergeschoben, aus den Eisumhüllungen herausgeleitet und an seinem anderen Ende mit einer Glaskugel I (s. Fig. 10) verbunden; von dieser führte eine angeblasene Glasröhre zu einer zweiten Glaskugel, in deren Inneres das verbindende Glasrohr hineingezogen war; ein an diese zweite Glaskugel angeblasenes Rohr stellte die Verbindung mit der Pumpe her. Füllte man beide Glaskugeln mit Schwefelsäure und setzte nun die Pumpe in Thätigkeit, so konnte der Druck im Verdampfungsraume nur soweit erniedrigt werden, als der Höhendifferenz zwischen der Schwefelsäureoberfläche in der Glaskugel II und dem unteren Ende des in ihrem Innern endenden Glasröhrchens entsprach. Diese Höhendifferenz betrug 30 mm, ihr entspricht 4 mm Hg. Hatte man also in der Pumpe ein vollkommenes Vacuum hergestellt, so blieb im Verdampfungsraume stets noch Luft von 4 mm Quecksilberdruck. Die Spannung der gesättigten Wasserdämpfe bei 0° beträgt nach Regnault und Magnus 4,5 mm; es konnten sich demnach Dämpfe entwickeln, diese wurden von der in der Glaskugel I enthaltenen Schwefelsäure absorbirt. Da es

sich zeigte, dass die in dieser Weise ausgeführten Versuche zu gleichen Resultaten wie die vorher mitgetheilten führten, wurde auch so verfahren, dass, nachdem in der Pumpe ein vollkommenes Vacuum hergestellt war, die Glaskugel II auf einen Moment so weit gedreht wurde, dass die untere Mündung des Glasrohres in ihrem Inneren oberhalb des Spiegels der Schwefelsäure endete. In diesem Momente konnte die im Verdampfungsraume noch enthaltene Luft in das Vacuum der Pumpe sich verbreiten, es wurde dann die Glaskugel sofort wieder zurückgedreht, sodass der Verdampfungsraum durch die Schwefelsäure abgeschlossen war, und nun überliess man den Apparat sich selbst. Schliesslich wurde noch die Grösse der absorbirenden Schwefelsäureoberfläche verändert, indem statt des Gefässes I, in welchem die Schwefelsäure etwa 20 qcm Oberfläche darbot, ein anderes eingesetzt wurde, in welchem die absorbirende Oberfläche fünfmal so gross war. Die Daten der so mit dem Platingefäss ausgeführten Versuche sind in der folgenden Tab. II zusammengestellt. Die Anordnung derselben ist dieselbe wie in der ersten.

Tabelle II.

Gewicht des Wassers	Ausgestossene Quecksilbermengen	Calorimeter-correction	Wärme in mittleren Calorien	Verdampfungswärme für 1 g Wasser
0,480 854 g	1 Stunde: 3610,8 mg ½ „ 362,0 „ Summa: 3972,8 mg	+0,6 mg	257,345	597,29
0,319 65 „	1 „ 2947,0 „	+0,4 „	190,894	597,19
0,296 66 „	1 „ 2729,6 „	+0,3 „	176,807	595,99
0,290 068 „	1 „ 2673,2 „	+0,5 „	173,167	596,99
0,398 396 „	1 „ 3670,3 „	+0,5 „	237,746	596,76
0,378 062 „	½ „ 786,3 „ ½ „ 2326,4 „ ½ „ 364,8 „ Summa: 3477,5 mg	0,0 „	225,227	595,74
0,369 651 „	½ Stunde: 2875,3 „ ½ „ 529,0 „ Summa: 3404,3 mg	+0,2 „	220,499	596,51
0,344 48 „	1 Stunde: 3175,8 „	−0,2 „	205,674	597,06
			Mittel:	r = 596,69

Die in dieser Tabelle mitgetheilten Versuche zeigen eine ungleich grössere Uebereinstimmung als die in Tabelle I an-

geführten; der Grund dafür ist einerseits der, dass es inzwischen gelungen war, das Calorimeter zur vollkommenen Constanz zu bringen, andererseits ist auch die Einführung des Platinröhrchens von günstiger Wirkung, weil dasselbe einen schnellen Wärmeausgleich im Calorimeter vermittelt und dadurch im Verlaufe des Verdampfens ein Gefrieren des noch vorhandenen Wassers, wodurch die Versuchsdauer erhöht wurde, verhindert. Die Resultate von Versuchen mit Glasröhrchen als Verdampfungsgefässen, welche im übrigen ebenso ausgeführt waren, wie die der Tabelle II, enthält die folgende Tabelle III.

Tabelle III.

Gewicht des Wassers	Ausgestossene Quecksilbermenge	Calorimeter-correction	Wärme in mittleren Calorien	Verdampfungswärme für 1 g Wasser
0,416 601 g	1 Stunde: 2940,1 mg ½ „ 896,1 „ Summa: 3836,2 mg	+ 1,1 mg	248,53	596,57
0,371 625 „	1 Stunde: 2249,7 „ ½ „ 1173,1 „ Summa: 3422,8 mg	+ 0,6 „	221,723	596,63
0,422 556 „	1 Stunde: 2483,0 „ ½ „ 1393,9 „ Summa: 3876,9 mg	+11,4 „[1]	251,833	595,98

Als ich im Winter 1888/89 die Versuche wieder aufnahm, um die in der nächsten Mittheilung enthaltenen Versuche auszuführen, wünschte ich vollkommene Sicherheit zu erlangen über die Frage, ob, wenn man plötzlich das mit Wasser beschickte Verdampfungsröhrchen mit einem möglichst vollkommenen Vacuum in Verbindung setzt und durch schnelle Absorption den gebildeten Wasserdampf fortnimmt, derselbe Werth für die Verdampfungswärme erhalten wird; oder mit anderen Worten: ob auch bei möglichst schneller Verdampfung die unmittelbar über dem Wasser sich bildende Dampfschicht aus gesättigtem Dampf besteht.

1) Die Correction bei diesem Versuch ist deshalb so gross, weil im Laufe der Versuche der Eismantel im Calorimeter sehr dick geworden war und an einzelnen Stellen schon die äussere Glaswand berührte; durch den Druck gegen die Wandung tritt dann ein Schmelzen ein.

Zu dem Zweck wurde das Platinröhrchen an ein Glasrohr von 8 mm lichter Weite angeblasen, welches mit einem Hahn mit weiter Durchbohrung versehen, und am anderen Ende mit einem Schliff versehen war; an diesen war sofort nach dem Austritt aus den Eisumhüllungen ein Gefäss, trockenes, frisches Phosphorsäureanhydrid enthaltend, angesetzt; mit welchem dann die Pumpe luftdicht verbunden war. Nachdem das Platinröhrchen mit einer gewogenen Menge Wassers versehen, in das Calorimeter eingesetzt und durch die Röhrenleitung mit dem Phosphorsäuregefäss und der Pumpe verbunden war, wurde bis auf etwa 10 mm Hg Druck schnell evacuirt und der Hahn geschlossen. Nachdem dann die Constanz des Calorimeters beobachtet und inzwischen die Pumpe mit der äusseren Röhrenleitung völlig evacuirt war, wurde plötzlich durch Oeffnen des Hahnes die Verdampfung eingeleitet, während die Pumpe fortdauernd weiter arbeitete. Zwei in dieser Weise ausgeführte Versuche ergaben folgende Daten:

Tabelle IV.

Gewicht des Wassers	Ausgestossene Quecksilbermenge	Calorimeter-correction	Wärme in mittleren Calorien	Verdampfungswärme für 1 g Wasser
0,49827 g	¼ Stunde: 1391,4 mg ¼ „ 3061,0 „ ¼ „ 141,0 „ Summa: 4593,4 mg	0 mg	297,5	597,07
0,46343 „	1 Stunde: 4269,4 mg	+0,2 mg	276,52	596,68

Fasst man sämmtliche Versuche mit Glasgefässen, die der Tabelle I und II, zusammen, so erhält man die Verdampfungswärme des Wassers bei 0° gemessen in mittleren Calorien:

$$r = 596,86$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler des Mittels von ±0,35. Die Versuche mit dem Platingefässe ergeben:

$$r = 596,73$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler des Mittels von ±0,13.

Als Gesammtmittel ergibt sich also $r = 596,80$.

Eine Correction ist diesem Resultate nicht hinzuzufügen; eine solche könnte nur davon herrühren, dass vor

dem Versuche in dem Verdampfungsröhrchen ausser dem Wasser noch Luft enthalten ist, diese wird während des Pumpens adiabatisch abgekühlt, und die dadurch hervorgebrachte Wärmeentziehung wird mit gemessen. Indessen war einmal das Quantum der dieser Abkühlung unterworfenen Luft nur sehr klein (2—3 ccm), dann aber wurde ein Theil der beschriebenen Versuche auch so ausgeführt, dass die im Verdampfungsröhrchen enthaltene Luft schon vor dem Versuch bis auf etwa 10 mm Hg Druck verdünnt war, und trotzdem konnte keine Verschiedenheit des Resultates constatirt werden.

4. Die nächste Frage, welche man sich vorlegen muss, ist die, ob der gefundene Werth für die Verdampfungswärme des Wassers wirklich der Temperatur 0° entspricht oder nicht vielmehr einer tieferen Temperatur zukommt. Dass die Temperatur des verdampfenden Wassers eine etwas niedrigere gewesen sein muss, als diejenige des umgebenden Eises, folgt einfach aus dem Umstande, dass ein Wärmestrom zwischen dem letzteren und dem ersteren statt hat. Indessen ist dieser Wärmestrom, wie aus der langen Dauer der Versuche hervorgeht, ein ausserordentlich langsamer, also die Differenz zwischen dem verdampfenden Wasser und der Calorimetertemperatur nur eine sehr geringe gewesen. Bei den meisten der in der Tabelle II enthaltenen Versuche war noch Luft im Verdampfungsraume zurückgeblieben von 4 mm Quecksilberdruck; es konnte daher die Verdampfungstemperatur nie niedriger werden, als diesem Drucke als Sättigungsdruck entspricht, d. h. nie niedriger als —1,5°; diese Temperaturerniedrigung konnte aber nicht bestehen, weil der Wärmeausgleich im Calorimeter durch die Quecksilberfüllung zu sehr begünstigt war. Wenn überhaupt eine merkliche Temperaturdifferenz zwischen dem verdampfenden Wasser und dem umgebenden Eise bestanden hätte, so hätte sich dies in den Resultaten zeigen müssen: bei den mit Glasgefässen ausgeführten Versuchen musste wegen der schlechteren Wärmeleitungsfähigkeit des Glases die Temperaturdifferenz grösser sein, als bei den mit dem Platinröhrchen ausgeführten, man musste also bei den ersteren einen grösseren Werth für die Verdampfungswärme erwarten, als bei den letzteren. Eine

solche Differenz ist nicht erkennbar. Weiter musste es sich ergeben, dass die Geschwindigkeit des Verdampfens von Einfluss auf das Resultat war; die Versuche, bei denen die Verdampfung schnell erfolgte, hätten ein Resultat ergeben müssen, welches von demjenigen der länger dauernden Versuche merklich abwich. Auch ein solcher Einfluss ist bei den mitgetheilten Versuchen nicht nachweisbar; ja auch die zuletzt mitgetheilten Versuche der Tabelle IV, bei denen absichtlich die Verdampfung so schnell wie möglich ausgeführt wurde, coincidiren völlig mit denjenigen der übrigen Tabellen.

Alle diese Ueberlegungen zeigen, dass die Verdampfungstemperatur nicht wesentlich von der Temperatur 0° abwich, und rechtfertigen es, wenn wir den gefundenen Werth der Verdampfungswärme des Wassers als den der Temperatur 0° entsprechenden ansehen.

Der Werth, den die Versuche ergeben haben, $r_0 = 596{,}8$, weicht nicht unbeträchtlich von demjenigen ab, den die Beobachtungen Regnault's berechnen liessen, $r_0 = 606{,}7$. Indessen ist auf diese Abweichung kein Gewicht zu legen; denn, wie schon eingangs erwähnt, ist der Regnault'sche Werth für 0° nur das Resultat einer Berechnung, welche die zwischen 63° und 185° ausgeführten Beobachtungen zur Grundlage hat. Wie unsicher diese Extrapolation ist, geht daraus hervor, dass Hrn. Winkelmann's[1]) Berechnung der Regnault'schen Beobachtungen einen durchaus anderen Werth, nämlich $r_0 = 589{,}5$ ergibt. Aber abgesehen von dieser Unsicherheit der Berechnung ist noch ein anderer Umstand zu berücksichtigen; die Verschiedenheit der zu Grunde gelegten Wärmeeinheiten. Die Regnault'sche Calorie ist diejenige, welche ein Gramm Wasser von 15° um einen Grad erwärmt, während meinen Messungen die mittlere Calorie als Einheit dient. Wenn es wahr ist, worauf die Rowland'schen Beobachtungen führen, dass die specifische Wärme des Wassers bei 15° um etwa 1,5 Proc. kleiner ist als die mittlere, so folgt, dass die Regnault'sche Calorie um etwa 1,5 bis 1,6 Proc. kleiner ist als die mittlere, und daraus folgt

1) Winkelmann, Wied. Ann. 9. p. 231. 1880.



dann weiter, dass das Regnault'sche Resultat um denselben Betrag grösser erscheinen muss als dasjenige, dem die mittlere Calorie als Einheit zu Grunde liegt. Dadurch würden meine Beobachtungen zur vollkommenen Uebereinstimmung mit dem Regnault'schen Ergebniss kommen; indessen ist die Basis dieser Vergleichung, nämlich das Verhältniss der mittleren Calorie zur Regnault'schen, zunächst noch nicht sicher genug bekannt.

In der neuesten Auflage seines Lehrbuches führt Hr. Wüllner[1]) einen Kreisprocess an, aus welchem er, basirend auf den Beobachtungen Regnault's über die Verdampfungswärme des Wassers bei 100° und der specifischen Wärme der gesättigten Dämpfe bei constantem Druck, folgert, dass bei 0° die Verdampfungswärme des Wassers 588,98 sein müsse. Dieser Berechnung liegen mehrere nicht sicher erwiesene Annahmen zu Grunde, vor allen diejenige, dass für die gesättigten Dämpfe das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz gültig sei.

Da ich über diesen Gegenstand in der nächsten Mittheilung neue Beobachtungen beibringen werde, will ich hier die Abweichung der Wüllner'schen Berechnung von dem Ergebniss der Beobachtung unberücksichtigt lassen.

5. Ich hatte den Wunsch, das für die Verdampfungswärme des Wassers bei 0° gefundene Resultat zu bestätigen durch eine directe Messung der Verdampfungswärme des Eises bei derselben Temperatur. Die Versuche wurden in derselben Weise wie die beschriebenen ausgeführt, indem man nur die im Verdampfungsröhrchen abgewogene Wassermenge vor dem Versuch gefrieren liess und dann wie oben verfuhr. Die Versuche zeigten grosse Abweichungen unter sich und ergaben nicht die Verdampfungswärme des Eises gleich der Summe der Schmelzwärme und der Verdampfungswärme des Wassers bei derselben Temperatur. Der Grund der sehr beträchtlichen Abweichung ist der, dass das Wasser, trotzdem es lange Zeit hindurch — bis zu zwei Stunden — von einer kräftigen Kältemischung umgeben war, nicht vollkommen gefror.

---

1) Wüllner, Lehrbuch der Physik. 3. p. 719 u. 720.

Dass diese Erklärung die richtige ist, dafür sprach das Aussehen des erstarrten Wassers; man erhielt nämlich nicht krystallklares, durchsichtiges Eis, sondern dasselbe war milchig und undurchsichtig, ein Beweis, dass im Momente des Erstarrens Flüssigkeitstheilchen eingeschlossen wurden, welche, da sie von dem umgebenden Eise fest umschlossen waren, unter hohem Druck standen und auch durch langdauernde weitere Wärmeentziehung nicht zum Gefrieren gebracht werden konnten. Leider gestattete es die eintretende warme Witterung und anderweitige Thätigkeit nicht, die Versuche länger auszudehnen und durch eine andere Anordnung derselben die bezeichnete Fehlerquelle zu beseitigen.

Berlin, Physik. Inst. der Univ.

X. *Ueber das galvanische Leitungsvermögen des starren Quecksilbers; von L. Grunmach.*

Gegen meine vor kurzem veröffentlichten Messungen zur Bestimmung des Temperaturcoëfficienten der Widerstandsabnahme des starren Quecksilbers[1]) hat Hr. C. L. Weber[2]) in einem der letzten Hefte dieser Annalen einige Einwendungen gemacht, welche mich zu einer Erwiderung veranlassen. Was zunächst den Begriff des Temperaturcoëfficienten betrifft, so habe ich denselben, ohne irgend welche Voraussetzung über die Constanz oder Inconstanz desselben zu machen, definirt als den Quotienten $\partial W / \partial T / W_0$, wo $\partial W / \partial T$ die mittlere, in dem betreffenden Temperaturintervall beobachtete Widerstandszunahme pro 1° C., und W_0 den bei der Normaltemperatur 0° C. beobachteten Widerstand bedeutet.[3]) Hr. Weber kann sich mit dieser Art der Berechnung des Temperaturcoëfficienten beim festen Quecksilber nicht ein-

1) L. Grunmach, Wied. Ann. **35.** p. 764. 1888.

2) Carl Ludwig Weber, Wied. Ann. **36.** p. 587. 1889.

3) L. Grunmach, l. c. p. 771. Man könnte auch, wenn nur genügend zahlreiche und sichere Widerstands-, resp. Temperaturmessungen vorliegen, für dT 0,1° C. oder 0,01° C. setzen; für die physikalische Praxis genügt es aber vollkommen, die Widerstandsänderung pro 1° C. zu Grunde zu legen.

verstanden erklären, sondern hält sie für unzulässig, weil zu derselben eine am flüssigen Quecksilber beobachtete Grösse herbeigezogen würde; letzteres fände nicht statt bei der von ihm benutzten Formel $\alpha = (W - w) / (wT - Wt)$. In dieser Formel kommt nun allerdings W_0 nicht explicit vor, sie ist indessen — was Hr. Weber wohl übersieht — abgeleitet aus den beiden Gleichungen $W = W_0(1 + \alpha T)$ und $w = W_0(1 + \alpha t)$, in denen W_0 wieder den Widerstand des flüssigen Quecksilbers bei 0° C. bedeutet, und α, dessen Werth und Abhängigkeit von der Temperatur erst aus den Versuchen bestimmt werden soll, von vornherein als constant vorausgesetzt wird. Meine Definition ist von jeder Voraussetzung frei, und ihre Wahl gerade für Untersuchungen vorliegender Art besonders zweckmässig. Denn direct aus den Beobachtungen wird die Widerstandsänderung pro 1° C. abgeleitet und bezogen auf den constanten Widerstand bei der Normaltemperatur 0° C. Eine analoge Definition ist auch in der Metrologie für den Temperaturcoëfficienten der Wärmeausdehnung eines Maassstabes gebräuchlich, indem die Längenänderung des Maassstabes pro 1° C. (in einem bestimmten Temperaturintervall) bezogen wird auf die Länge des Stabes bei der Normaltemperatur 0° C. Ich kann daher die Begründung des von Hrn. Weber gegen meine Berechnung des Temperaturcoëfficienten erhobenen Einwandes nicht anerkennen, sondern werde meine Definition, welche, wie früher erwähnt,[1]) Hr. Werner von Siemens[2]) bereits bei seinen Widerstandsmessungen am flüssigen Zinn angewandt hat, als eine durchaus präcise und praktische auch bei Mittheilung meiner Untersuchungen über den galvanischen Leitungswiderstand der Legierungen beibehalten.

Aus der einen von mir in extenso mitgetheilten Messungsreihe berechnet Hr. Weber nach der von ihm benutzten Formel für den Temperaturcoëfficienten des starren Quecksilbers Werthe, welche mit den im Schlussresultat angegebenen nicht ganz übereinstimmen. Die mitgetheilte Reihe ist die erste, aber keineswegs die beste der vorhandenen Beobachtungsreihen; sie ist gerade als die erste mitgetheilt nur

1) L. Grunmach, l. c. p. 771.

2) Werner Siemens, Ges. Abh. p. 258.

als Beispiel für die Versuchsanordnung und die Anzahl der Einzelbeobachtungen. Bei der Bildung der Hauptmittelcurve wurde ihr aber, da die tieferen Temperaturen nicht genügend lange constant geblieben, und die Erstarrung trotz grosser Sorgfalt wohl nicht genügend allmählich erfolgt war, in Rücksicht auf ihre Abweichungen von den beiden anderen Reihen bei aufsteigender Temperatur und den zahlreichen Controlreihen bei absteigender Temperatur nur das Gewicht $^1/_2$ zuerkannt. Die anderen Reihen, von deren Mittheilung bei der Fülle des vorhandenen Materials in meiner ersten Abhandlung nur wegen Raumersparniss abgesehen worden ist, und die ich auf Wunsch der Redaction auch jetzt aus demselben Grunde von der Veröffentlichung zurückgezogen habe, liefern in durchaus befriedigender Uebereinstimmung für den Temperaturcoëfficienten des starren Quecksilbers innerhalb der Temperaturintervalle:

	-90° bis -80° C.,	-80° bis -70° C.,	-70° bis -60° C.,	-60° bis -50° C.,	-50° bis -40° C.
die Werthe:	$0{,}0_33$,	$0{,}0_36$,	0,0014,	0,0017,	0,0023.

Hr. Weber hat seine Messungen nur innerhalb enger Temperaturgrenzen, nämlich bis zu 15° C. unterhalb der Erstarrungstemperatur des Quecksilbers, angestellt und zur Berechnung seines Temperaturcoëfficienten für starres Quecksilber Temperaturen benutzt, in deren Nähe bereits eine allmähliche Einleitung des Schmelzprocesses stattfindet. Auf diese Weise erklärt sich vielleicht der von ihm gefundene grosse Werth 0,00433, welcher wohl mit dem von mir für Temperaturen in der Nähe von -45° C., nicht aber mit den aus den tieferen Temperaturen abgeleiteten Werthen ohne weiteres vergleichbar ist.

Was die plötzliche Widerstandsänderung beim Erstarren des Quecksilbers betrifft, deren Betrag aus den Versuchen des Hrn. Weber und der Herren Cailletet und Bouty sich erheblich grösser ergibt, als aus den meinigen, so nimmt Hr. Weber zur Erklärung dieser Differenz an, dass ich den Widerstand infolge der in dem erstarrenden Quecksilber leicht auftretenden Risse möglicherweise zu gross gefunden habe. Der Schwierigkeit, bei Anwendung langer Röhren diese Risse zu vermeiden, bin ich mir wohl bewusst, und ich

muss zugeben, dass die Möglichkeit des Auftretens solcher Risse und Sprünge bei den von mir angewandten, mehrfach gewundenen Siemens'schen Normalröhren, deren Widerstand 0,5 bis 1 Ohm betrug, grösser war, als bei den von Hrn. Weber angewandten kurzen U-förmigen Röhren, deren Widerstände sich nur in den Grenzen von 0,02 und 0,1 Ohm bewegten. Ferner ist hauptsächlich durch die erste Beobachtungsreihe, bei welcher, wie bereits bemerkt, die Abkühlung während der Erstarrung vielleicht doch nicht genügend gleichmässig erfolgt war, der Betrag der plötzlichen Widerstandsänderung auf den Werth 1,5 herabgedrückt; er würde sich bei Ausschluss dieser Reihe etwas grösser ergeben haben.

Aus diesem Grunde habe ich die Versuche wiederholt mit Röhren, welche kürzer und weiter (2 mm Durchmesser) waren, im übrigen aber dieselbe Form hatten wie die ersten. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie früher. Die zu untersuchende Quecksilberspirale, welche vor dem Versuche in einer Kältemischung ganz allmählich bis zu einer Temperatur von -35^{0} C. abgekühlt war, befand sich wieder in einem cylindrischen Glasgefäss, welches mit stark abgekühltem Schwefeläther und nach und nach bei beständigem Umrühren mit fester Kohlensäure gefüllt wurde. Dieses Gefäss war von zwei weiteren concentrischen Glasgefässen umgeben, von denen das innere eine Kältemischung von etwa -30^{0} C. enthielt, während das äussere mit Schnee gefüllt war. Zur Temperaturmessung diente ein in der Mitte der Spirale befestigtes, in Celsius'sche Grade getheiltes Alkoholthermometer, welches in der Nähe des Eispunktes untersucht und berichtigt war. Die Widerstandsmessungen erfolgten mittelst der Wheatstone'schen Brücke. Es sind drei Versuchsreihen bei aufsteigender Temperatur ausgeführt worden, die erste nur innerhalb eines engen Temperaturintervalls von mir allein, die beiden anderen mit freundlicher Unterstützung des Hrn. W. Gurlt, der die Galvanometereinstellungen und Ablesungen am Brückendraht übernahm, während ich das Thermometer ablas. Ihm, sowie Hrn. A. Herz, der mir bei den Vorversuchen und den Controlrechnungen behülflich war, danke ich hierfür verbindlichst.

Es folgen hier die drei Reihen:

Erste Beobachtungsreihe

am 25. Februar 1889.

Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Messdraht $= a$	$\frac{a}{1000 - a}$	Ablesung des Therm. in °C.	Stellung d. Klotzes auf dem Messdraht $= a$	$\frac{a}{1000 - a}$
	mm			mm	
−51,0°	211,0	0,26743 [1])	−39,5°	221,3	0,28420
−50,5	211,6	0,26840	−39,0	225,2	0,29065
−50,0	212,0	0,26904	−38,5	232,1	0,30225
−49,0	212,2	0,26936	−38,0	251,3	0,33565
−48,0	212,8	0,27033	−37,0	400,8	0,66889
−46,5	213,5	0,27145	−36,5	417,7	0,71733
−46,0	214,0	0,27226	−36,0	424,7	0,73822
−45,5	214,1	0,27242	−35,5	425,7	0,74125
−44,5	215,3	0,27438	−34,0	425,9	0,74166
−43,5	216,1	0,27567	−31,0	426,2	0,74277
−42,75	216,7	0,27665	−30,5	426,4	0,74338
−42,0	218,0	0,27877	−30,0	426,7	0,74429
−41,5	218,2	0,27910	−29,0	427,0	0,74520
−41,0	219,1	0,28057	⋮		
−40,0	220,1	0,28222	± 0,0	431,8	0,75994

1) Der Vergleichswiderstand betrug 0,566 Ohm.

Zweite Beobachtungsreihe

am 27. Februar 1889.

Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Messdraht $= a$	$\frac{a}{1000 - a}$	Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Messdraht $= a$	$\frac{a}{1000 - a}$
	mm			mm	
−84,2°	246,4	0,32696	−62,4°	256,9	0,34572
−83,0	246,5	0,32714	−60,0	257,7	0,34717
−82,9	246,55	0,32723	−58,2	258,9	0,34935
−82,3	246,6	0,32732	−56,0	260,4	0,35208
−82,1	246,7	0,32749	−55,0	261,0	0,35318
−81,8	246,8	0,32767	−54,0	261,6	0,35428
−80,8	247,2	0,32837	−53,0	262,5	0,35593
−80,4	247,75	0,32935	−51,5	262,9	0,35667
−79,8	248,1	0,32997	−50,3	263,7	0,35815
−78,2	248,9	0,33138	−49,0	265,2	0,36091
−77,0	249,3	0,33209	−48,0	266,0	0,36240
−75,0	250,6	0,33440	−46,7	267,0	0,36426
−74,0	251,1	0,33529	−46,0	267,4	0,36500
−73,0	251,6	0,33618	−45,0	267,9	0,36593
−72,0	252,1	0,33708	−44,3	268,6	0,36724
−70,7	252,7	0,33815	−43,0	269,3	0,36855
−69,0	253,6	0,33976	−42,6	269,8	0,36949
−67,9	254,2	0,34084	−42,0	270,4	0,37061
−65,4	255,0	0,34228	−41,0	270,8	0,37136
−63,6	256,3	0,34463	−40,8	271,5	0,37268

Zweite Beobachtungsreihe (Fortsetzung).

Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Messdraht $= a$	$\frac{a}{1000 - a}$	Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Messdraht $= a$	$\frac{a}{1000 - a}$
	mm			mm	
−40,2°	272,6	0,37476	−35,8°	420,0	0,72414
−39,5	273,3	0,37609	−35,2	446,4	0,80636
−39,1	273,9	0,37722	−35,0	460,0	0,85185
−38,9	275,3	0,37988	−34,6	467,9	0,87935
−38,6	277,1	0,38332	−34,2	469,5	0,88502
−38,3	279,0	0,38696	−33,6	469,6	0,88537
−38,0	281,7	0,39218	−33,0	469,7	0,88573
−37,7	288,5	0,40548	−32,5	470,0	0,88679
−37,2	298,5	0,42551	−31,3	470,2	0,88750
−37,1	312,0	0,45349	−30,9	470,3	0,88786
−36,8	330,0	0,49254	−30,0	470,6	0,88893
−36,7	352,0	0,54321	−28,0	471,0	0,89036
−36,3	372,0	0,59236	−26,5	471,1	0,89072

Als Vergleichswiderstand diente eine mit Quecksilber gefüllte und in Eis gebettete Glasspirale, deren Widerstand nach Schluss der beiden Messungsreihen zu 0,3761 Ohm bestimmt wurde. Der Widerstand der Versuchsspirale bei 0° betrug 0,3407 Ohm. Die Thermometerablesungen unter −80° C. wurden, da das Thermometer nur bis −80° C. reichte, geschätzt.

Dritte Beobachtungsreihe

am 27. Februar 1889.

Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Messdraht $= a$	$\frac{a}{1000 - a}$	Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Messdraht $= a$	$\frac{a}{1000 - a}$
	mm			mm	
−71,2°	255,6	0,34337	−52,7°	263,6	0,35796
−70,3	256,0	0,34409	−51,35	264,4	0,35944
−69,6	256,3	0,34463	−50,8	264,4	0,35944
−68,8	256,9	0,34572	−50,0	265,0	0,36054
−67,6	257,15	0,34617	−49,2	265,5	0,36147
−66,7	257,6	0,34699	−47,7	266,2	0,36277
−65,4	258,1	0,34789	−47,0	266,5	0,36333
−64,0	258,8	0,34917	−46,0	266,9	0,36407
−63,0	259,1	0,34971	−45,5	267,2	0,36463
−62,3	259,5	0,35044	−45,25	267,3	0,36482
−61,0	259,9	0,35117	−44,8	267,5	0,36519
−60,4	260,4	0,35208	−44,2	268,0	0,36612
−59,4	260,75	0,35272	−44,0	268,1	0,36631
−58,1	261,2	0,35355	−43,5	268,4	0,36687
−57,4	261,6	0,35428	−43,0	269,1	0,36818
−56,3	262,2	0,35538	−42,7	269,3	0,36855
−55,2	262,7	0,35630	−42,0	269,7	0,36930
−54,3	263,0	0,35685	−41,2	270,3	0,37042
−53,5	263,4	0,35759	−40,75	270,7	0,37118

Dritte Beobachtungsreihe (Fortsetzung).

Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Messdraht = a	$\frac{a}{1000-a}$	Ablesung des Therm. in °Cels.	Stellung d. Klotzes auf dem Messdraht = a	$\frac{a}{1000-a}$
	mm			mm	
−40,2°	271,1	0,37193	−36,9°	312,7	0,45497
−39,95	271,6	0,37287	−36,8	321,0	0,47275
−39,7	272,1	0,37382	−36,5	345,0	0,52672
−39,2	272,8	0,37514	−36,3	373,0	0,59490
−38,6	273,7	0,37684	−36,1	427,7	0,74734
−38,3	275,3	0,37988	−35,65	467,0	0,87617
−38,2	276,9	0,38294	−35,2	469,3	0,88431
−37,8	282,0	0,39276	−34,85	469,4	0,88466
−37,55	285,5	0,39958	−33,85	469,7	0,88573
−37,2	292,7	0,41383	−32,8	469,9	0,88644
−37,05	300,5	0,42959	−31,5	470,0	0,88679
−37,0	306,0	0,44092	−29,0	470,6	0,88893

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass der scheinbare Widerstand des Quecksilbers nach dem Schmelzen etwa 2,5 mal so gross ist, als der scheinbare Widerstand des starren Quecksilbers unmittelbar vor dem Beginn des Schmelzens. Diese Zahl ist zwar grösser, als die von mir aus den früheren Versuchen abgeleitete, 1,5, jedoch erheblich kleiner, als die von Hrn. Weber und den Herren Cailletet und Bouty gefundene Zahl 4. Die Ursache meiner Differenz glaube ich auf Grund einiger Vorversuche zum Theil in den Volumenänderungen suchen zu müssen, welche beim Erstarren, resp. beim Schmelzen des Quecksilbers auftreten, und deren Einfluss auf die Widerstandsänderung je nach den Dimensionen und je nach der Gleichmässigkeit des Kalibers der angewandten Röhren ein verschiedener sein wird. Zur Feststellung der Grösse dieses Einflusses ist die Kenntniss der Grösse jener Volumenänderungen erforderlich. Untersuchungen nach dieser Richtung hin liegen meines Wissens für das Quecksilber bisher nicht vor, sind aber in Aussicht und zum Theil bereits in Angriff genommen worden.

Ferner folgt aus den vorliegenden Versuchen in voller Uebereinstimmung mit meinen früheren, dass der Temperaturcoëfficient der Widerstandsabnahme des starren Queck-

silbers von der Erstarrungstemperatur bis zur beobachteten Temperatur -80^0 C. abnimmt. Ob derselbe sich bei tieferen Temperaturen einer Constanten nähert, was wahrscheinlich ist, können erst Untersuchungen bei noch tieferen Temperaturen ergeben. Behufs einer sicheren Bestimmung der letzteren wäre indessen die Anwendung eines Gasthermometers anstatt des Alkoholthermometers erforderlich. Die soeben mitgetheilten Versuche liefern innerhalb der Temperaturintervalle

-80 bis -70^0 C.	-70 bis -60^0 C.	-60 bis -50^0 C.	-50 bis -40^0 C.

für den Temperaturcoëfficienten die Werthe:

0,0010	0,0010	0,0012	0,0017,

während die früheren Versuche[1]) für diese Temperaturintervalle die Werthe ergeben haben:

0,0008	0,0011	0,0013	0,0023.

Demgemäss muss ich mein früheres Schlussresultat aufrecht erhalten: Die Richtigkeit der Clausius'schen Vermuthung über den Zusammenhang zwischen dem galvanischen Leitungswiderstande der einfachen, festen Metalle und der absoluten Temperatur vorausgesetzt, bildet das Quecksilber jedenfalls, sowohl wenn es sich in flüssigem, als auch wenn es sich in festem Zustande und in beträchtlichem Abstande von seinem Schmelpunkte (nämlich bei Temperaturen bis zu -90^0 C.) befindet, in seinem Verhalten hinsichtlich des galvanischen Leitungswiderstandes entschieden eine Ausnahme gegenüber den anderen einfachen, festen Metallen.

Berlin, Phys. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule, im März 1889.

1) L. Grunmach, l. c. p. 772.

XI. *Ueber den Einfluss der Electricität auf die Verdampfung von Flüssigkeiten und auf die Ausflussgeschwindigkeit von Flüssigkeiten aus Capillarröhren.*[1]; *von W. Wirtz.*

I. Ueber den Einfluss der Electricität auf die Verdampfung von Flüssigkeiten.

Nollet[2]), welcher die eine von zwei gleichen, mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllten Zinnschalen fünf Stunden electrisirte, sowie auch Cavallo[2]) fanden die Verdampfung durch Electricität beschleunigt, während Van Marum und Pfaff[2]) keine Vermehrung wahrnahmen. Peltier[2]) electrisirte eine über einer dünnen, mit Wasser gefüllten Glasschale angebrachte Kugel und wies mittelst einer Thermosäule ein Erkalten und somit ein schnelleres Verdunsten des Wassers nach. Mascart[3]) fand die Verdampfung durch Electrisirung eines über das Gefäss gespannten Drahtgitters gesteigert.

Bei meiner Untersuchung wurden aus dünnem Zinkblech zwei Schalen mit senkrecht aufstehendem Rande von 22,67 cm Durchmesser angefertigt. Mitten unter beiden Schalen, welche zur Isolirung an Seidenschnüren hingen, war ein Kupferhäkchen angelöthet, um eine Zuleitungskette einhängen zu können. Nachdem die Wage mit den Schalen nebst der zu untersuchenden Flüssigkeit äquilibrirt worden war, wurden die Wagschalen von der Wage abgenommen und mitten im Zimmer, beinahe einen Meter voneinander entfernt, aufgehängt. Die mit einem Pole einer Töpler'schen Influenzmaschine verbundene Kette war zu einem senkrecht unter der zu electrisirenden Schale angebrachten isolirenden Glasstabe hingeleitet, sodass durch das Einhängen des noch überstehenden Endes in das Häkchen der Schale diese nicht aus der wagerechten Lage gebracht wurde. Damit ohne Electrisirung die Verdampfung auf beiden Seiten gleich bliebe, wurde zum Zwecke der gleichmässigen Wärmeleitung auch von dem Häkchen der anderen Schale

1) Auszug aus meiner Doctordissertation.

2) Riess, Lehre von der Reibungselectricität. 2. p. 155. 1853.

3) Mascart, Fortschritte der Physik. 34. p. 716. 1878. Beibl. 2. p. 423. 1878.



eine Kette bis zum Fussboden hinuntergelassen. Nach der Electrisirung der einen Schale wurden beide Schalen vorsichtig wieder an die Wage angehängt, um so die entsprechende Gewichtsdifferenz festzustellen. Beide Wagschalen wurden auch abwechselnd electrisirt, und gelangte man hierdurch zur vollen Ueberzeugung, dass die Veränderung der Verdampfungsgeschwindigkeit wirklich eine Folge der Electrisirung war.

Auf diese Weise wurden Wasser, Alkohol (92 Proc.) und Kochsalzlösung (20 Proc.) untersucht, und es ergab sich als *Resultat, dass die Electrisirung von Flüssigkeiten, solange sie möglichst staubfrei sind, die Verdampfung verzögert, und zwar die positive Electricität in grösserem Maasse, als die negative, bei gewöhnlicher, d. h. positiver Luftelectricität. Diese Verminderung nimmt immer mehr ab und geht allmählich in eine Vermehrung über, wenn die Flüssigkeit mehr und mehr mit Staub bedeckt wird.*

Die Verzögerung der Verdampfung erklärt sich daraus, dass, wie L. J. Blake[1]) gezeigt hat, „der aus ruhigen electrisirten Flüssigkeitsoberflächen aufsteigende Dampf electrisch neutral ist.“ Der unelectrische Dampf wird nämlich von der electrisirten Flüssigkeit angezogen und mit einer gewissen Kraft festgehalten, sodass der sich entwickelnde Dampf diesen neuen Widerstand mehr zu überwinden hat, wodurch die Verdampfung verzögert wird. Bei bestäubter Flüssigkeit dagegen werden die Staubtheilchen electrisch und deshalb von der gleichnamig electrischen Flüssigkeit fortgeschleudert und nehmen, weil sie von dieser benetzt werden, auch Flüssigkeitstheilchen mit, sodass hierdurch eine Vermehrung der Verdampfung folgt, resp. kein Einfluss bemerkbar wird. Dass sich endlich bei positiver Electricität ein grösserer Einfluss zeigte, als bei negativer, lässt sich wohl aus der atmosphärischen Electricität erklären, wenn man annimmt, dass dieselbe, wie es auch in der Regel der Fall ist, während der Versuche positiv war. Die unelectrischen Dampfpartikelchen werden nämlich von der darunter befindlichen electrisirten Schale durch Influenz electrisch. Ist die Flüssigkeit positiv electrisch, so ist ein aufsteigendes Dampfmolecül im Bereiche der Influenzwirkung in der oberen

1) L. J. Blake, Wied. Ann. 19. p. 518. 1883.

Hälfte positiv, in der unteren negativ electrisch und wird deshalb von der Flüssigkeit angezogen, ausserdem noch von der darüber befindlichen positiven Electricität der Luft abgestossen und infolge dessen stärker zur Schale hingetrieben, während bei negativ electrischer Schale die Luftelectricität in entgegengesetztem Sinne wirkt.

Aus dem erhaltenen Resustate lässt sich noch ein wichtiger Schluss auf die electrische Natur des von electrisirten Flüssigkeiten aufsteigenden Dampfes ziehen. Nämlich die durch die Electricität hervorgebrachte Verzögerung der Verdampfung lässt sich nur aus der von L. J. Blake[1]) bereits bewiesenen „electrischen Neutralität des von ruhigen electrisirten Flüssigkeitsoberflächen aufsteigenden Wasserdampfes" erklären. Im Widerspruch hiermit glaubte F. Exner[2]) durch Versuche mit Alkohol und Aether nachgewiesen zu haben, „dass die Dämpfe Electricität mit sich führen, wenn sie aus einer electrisirten Flüssigkeit sich entwickeln", und gründete hierauf seine Theorie der Luftelectricität. Aber L. Sohncke[3]) hat die Versuche Exner's wiederholt und gezeigt, dass man aus diesen nicht dessen Schluss ziehen darf, und ist durch andere Versuche zu dem Resultate gelangt, „dass eine solche Mitnahme der Electricität durchaus nicht nachweisbar ist, dass also die Exner'sche Theorie vorläufig jeder experimentellen Unterlage entbehrt."

Auch aus meinen Untersuchungen folgt im Widerspruche mit dem Ergebnisse Exner's und in voller Uebereinstimmung mit den Resultaten Blake's und Sohncke's, dass der von electrisirten Flüssigkeiten aufsteigende Dampf keine Electricität mit sich führt.

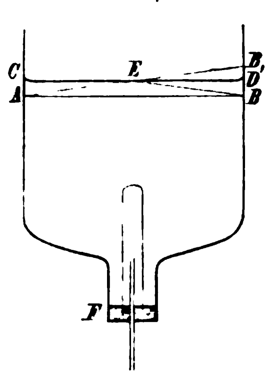
II. Ueber den Einfluss der Electricität auf die Ausflussgeschwindigkeit von Flüssigkeiten aus Capillarröhren.

Während Nollet[4]) die Ausflussmenge durch die Electricität desto mehr vergrössert fand, je enger das Röhrchen war, gibt Carmoy[5]) dieselbe bei verschiedenen Oeffnungen theils vermehrt, theils vermindert an.

---

1) L. J. Blake, Wied. Ann. **19.** p. 518. 1883.
2) F. Exner, Wien. Ber. **93.** II. Abth. Febr.-Heft 1886.
3) L. Sohncke, Wied. Ann. **34.** p. 529. 1888.
4) Riess, Lehre von der Reibungselectricität **2.** p. 159. 1853.
5) Voigt, Mag. f. d. Neueste a. d. Phys. u. Naturgesch. **7.** I. p. 64.

Die Versuche stellte ich mit einem Glasgefässe von der in nebenstehender Figur angegebenen Gestalt an, welches unten bei *F* mittelst eines Gummipfropfens die Röhrchen einzusetzen gestattete und oben einen im Verhältniss zur Weite der Capillarröhre grossen Durchmesser (14 cm) hatte, so dass sich während des stets drei Minuten dauernden Versuches die Druckhöhe kaum änderte. Die Hauptschwierigkeit bestand darin, ein möglichst constantes Ausfliessen zu erreichen. Hierzu musste bei jedem Versuche namentlich die Druckhöhe genau dieselbe sein; für diese ergab sich ein genaues Kriterium aus der totalen Reflexion des Lichts. Sind nämlich bei *A* und *B* (s. Figur) zwei horizontale Theilstriche angebracht, und die durchsichtige Flüssigkeit steht bis *CD*, so sieht ein bei *A* befindliches Auge den Theilstrich *B* sowohl bei *B* als auch bei B_1. Sinkt nun das Niveau von *CD* infolge des Ausfliessens durch die Capillarröhre um eine kleine Strecke, so nähern sich der Theilstrich bei *B* und dessen Bild bei B_1 um die doppelte Strecke, sodass hierdurch eine doppelt so grosse Genauigkeit erreicht ist. Die Versuche wurden stets im Momente der Berührung der beiden Marken begonnen.



Ein fernerer Uebelstand besteht darin, dass sich die in der Luft schwebenden Staubtheilchen mit der Flüssigkeit mischen und sich in die Capillarröhre zu begeben suchen. Um dieselben möglichst fern zu halten, wurde auf das Gefäss ein Blatt Papier mit einem kleinen Ausschnitte gelegt, durch welchen die mit einem Pole der Electrisirmaschine verbundene Kette in die Flüssigkeit hineinragte. Ausserdem wurde ein Reagensröhrchen mit zackigem Rande unter der Flüssigkeit umgestülpt und, wie aus vorstehender Figur zu ersehen ist, über die Capillarröhre gesetzt, damit die noch in der Flüssigkeit vorhandenen Staubtheilchen nicht gerade in das Haarröhrchen hineingezogen würden.

Da aber trotzdem bei den Versuchen mit destillirtem und mehrmals filtrirtem Wasser die Ausflussmenge fortwäh-

rend abnahm, so muss man schliessen, dass sich noch Unreinigkeiten in den Röhrchen festsetzten. Dieser Uebelstand liess sich durch Zusetzen von etwa 2 Proc. gereinigter Salzsäure beseitigen, welche die Röhrchen rein hielt. Bei der Anwendung von Eisenröhrchen hatte die Salzsäure noch den Zweck, die beim Durchfliessen von Wasser eintretende Oxydation des Eisens und die hierdurch veranlasste fortwährende Verminderung der Ausflussmenge zu verhindern.

Auf diese Weise bestimmte ich bei verschiedenen Glasröhrchen abwechselnd die ohne und mit Anwendung der Electricität in drei Minuten erhaltenen Ausflussmengen und berechnete aus den resultirenden Mittelwerthen die durch die Electricität bewirkten Vermehrungen in Procenten (auf 100), welche in folgender Tabelle zusammengestellt sind. Die erste, mit cm überschriebene Colonne enthält die Längen der Röhrchen, D bedeutet den Durchmesser derselben. Die Intensität der Electrisirung wurde durch den Abstand der Polkugeln (Messingkugeln von 15,5 mm Durchmesser) annähernd constant erhalten, und die Druckhöhe betrug stets 10 cm.

cm	I $D = 0{,}311$ mm g	II $D = 0{,}460$ mm g	III $D = 0{,}553$ mm g	IV $D = 0{,}856$ mm g
2	2,616	2,151	2,034	0,602
3	2,176	1,517	1,440	0,629
4	1,639	1,124	0,913	0,442
5	1,451	1,102	0,873	0,481
6	1,173	1,031	0,859	0,430
16	0,700	—	—	—

Hieraus ergibt sich die durch die Electricität bewirkte Vermehrung der Ausflussmenge desto grösser, je enger und je kürzer die Capillarröhre ist.

Das Phänomen erklärt sich auf folgende Weise:

Wenn durch Capillarröhren Flüssigkeiten ausfliessen, welche dieselben benetzen, so entsteht durch die vermöge der Adhäsion der Flüssigkeit an der Röhre und des Flüssigkeitshäutchens hervorgebrachte Tropfenbildung „ein Druck auf die Oeffnung im entgegengesetzten Sinne des Ausflusses“ [1]) und infolge dessen eine Verminderung der auslaufenden

1) Poiseuille, Pogg. Ann. 58. p. 424. 1843.

Menge. Da nun bei der Electrisirung die Flüssigkeit in einem zusammenhängenden Strahle ausfliesst und die Ausflussgeschwindigkeit beschleunigt wird, so muss diese letztere Thatsache darin ihren Grund haben, dass durch die Abstossung der electrisirten Flüssigkeit und der gleichnamig electrischen Capillarröhre die Tropfenbildung und somit die Ursache der Verzögerung, wenigstens theilweise, zerstört wird.

Da Quecksilber ohne Tropfenbildung in einem cohärenten Strahle ausfliesst, so kann die Electricität, wenn der angegebene Grund richtig ist, keine Vermehrung der Ausflussmenge bewirken. Die Versuche zeigten eine Verminderung, welche in analoger Weise, wie bei Wasser die Vermehrung, ebenfalls mit wachsender Länge abnimmt, sodass auch hier der Grund bloss in einer durch die Electricität bewirkten Veränderung an der Mündung der Röhre zu suchen ist.

Da endlich wegen der geringen Leitungsfähigkeit des Glases die Abstossung zwischen dem electrisirten Wasser und dem unteren Ende der Röhre nur so gross ist, dass die Adhäsion des Tropfens an der Mündung und somit das Flüssigkeitshäutchen nur theilweise zerstört wird, so muss bei Röhrchen aus besser leitendem Material, z. B. bei Eisenröhrchen, diese Adhäsion in grösserem Maasse oder vollständig vernichtet und deshalb die Ausflussgeschwindigkeit desto mehr beschleunigt werden. Das Experiment zeigte in der That eine viel grössere, beinahe dreifache Vermehrung der Ausflussmenge.

Somit lässt sich das Hauptresultat kurz in folgenden Worten zusammenfassen:

Beim Ausfluss von solchen Flüssigkeiten aus Capillarröhren, welche dieselben benetzen, bewirkt die Electricität infolge der Abstossung der Tropfen von dem unteren Ende der Röhre und der hierin begründeten Zerstörung des Flüssigkeitshäutchens, eine Beschleunigung der Ausflussgeschwindigkeit. Diese Beschleunigung wächst mit dem Abnehmen des Durchmessers und der Länge, sowie mit der Verbesserung des Leitungsvermögens der Röhre.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Sommersemester 1888 im Physikalischen Institut zu Marburg unter Leitung des Hrn. Professor Dr. F. E. Melde ausgeführt.

XII. *Nachweis von Telephon- und Mikrophonströmen mit dem Galvanometer; von Heinrich Rubens.*

Wenn man in den Stromkreis eines Telephons ein Galvanometer einschaltet, so wird man beim Erregen von Tönen und Geräuschen im allgemeinen keine Ausschläge an denselben beobachten können. Chardonnet[1]) hat zuerst darauf hingewiesen, dass in einzelnen Fällen, so bei plötzlicher Aenderung der Schallintensität, bei Detonationen, sowie bei directer Berührung der Telephonplatte einseitige Stromstösse auftreten und hat den Grund dieser Erscheinung in der ungleichen Elongation der schwingenden Metallplatte gefunden. In dem Folgenden soll in aller Kürze eine Methode besprochen werden, welche es gestattet, Telephonströme, welche durch Töne und Geräusche beliebiger Art hervorgebracht werden, mit dem Galvanometer nachzuweisen.

1) Als Tonquelle dient ein Stimmgabelunterbrecher, der durch einen Accumulator in Thätigkeit gesetzt wird. Dieser nämliche Stimmgabelunterbrecher wird ferner dazu verwandt, die im Telephon erregten Wechselströme vor ihrem Eintritt in das Galvanometer periodisch zu schliessen und zu unterbrechen. Benutzt man hierzu die Bewegung der freien Stimmgabelzinke, so ist ohne weiteres einzusehen, dass jeder Schwingung des Tonerregers einmaliges Schliessen und Oeffnen des Telephonstromes entspricht. Es gelangt somit von jeder Stromperiode nur ein bestimmter Theil in das Galvanometer, und es wird daher je nach der Phasendifferenz zwischen den Schwingungen der Stimmgabel und der Telephonplatte[2]) die eine oder andere Stromrichtung das Uebergewicht erlangen. Man beobachtet demgemäss am Galvanometer einen constanten Ausschlag. Dass dieser im günstigsten Falle der halben mittleren Stromintensität der Telephonströme entsprechen kann, bedarf keiner Erörterung.

---

1) de Chardonnet, Compt. rend. 94. p. 857. 1882.

2) Hierbei ist auch der Umstand von Einfluss, dass die Stromstösse, welche durch die Schwingung der Telephonplatte hervorgebracht werden, auch ihrerseits eine durch die Theorie des Telephons begründete Phasendifferenz erleiden. (Vgl. Helmholtz, Ges. Abh. 1. p. 463.)

Weit besser gelingt der Versuch, wenn man in den Stromkreis des Accumulators und Stimmgabelunterbrechers ein Hülfstelephon einschaltet und es auf diese Weise zum Tönen bringt. Ein solches liefert einen weit kräftigerer Ton, als die Stimmgabel und kann, als Schallquelle verwandt, leichter im Raum umherbewegt werden. Bei genügender Annäherung der beiden Telephone ist selbst ein Galvanometer von mässiger Empfindlichkeit im Stande, die Ströme des Empfängers mit Sicherheit nachzuweisen.

2) Bei der eben beschriebenen Versuchsanordnung wurde die Bevorzugung einer Stromrichtung im Galvanometer dadurch erzielt, dass man während eines gewissen Theiles einer jeden Stromperiode den Strom vollkommen unterbrach. Es ist jedoch zum Nachweis von Telephonströmen vollkommen ausreichend, den Leitungswiderstand im Stromkreis des Empfängers den Schwingungen der Schallquelle entsprechend, periodisch zu verändern. Man kann dies in sehr einfacher Weise dadurch erreichen, dass man in den Stromkreis des aufnehmenden Telephons und Galvanometers die Contactplatte eines Mikrophons einschaltet. Diese Einrichtung hat vor der oben beschriebenen den erheblichen Vorzug, dass man nicht mehr auf einzelne Tonquellen angewiesen ist, sondern bei Tönen und Geräuschen jeglicher Art Ausschläge erhält. Diese können unter Umständen sehr bedeutend werden; aber ihre Grösse ist ausser von der Schallintensität noch von einer so grossen Reihe von Nebenumständen abhängig, dass die Methode zu absoluten Messungen nicht geeignet ist. Wohl aber kann sie zu relativen Bestimmungen verwandt werden, z. B. um (unter sonst gleichen Umständen) die Wirksamkeit mehrerer Telephone mit einander zu vergleichen.

Es braucht schliesslich kaum erwähnt zu werden, dass die beiden oben beschriebenen Versuche ohne Modification auch dazu dienen können, um die Wechselströme, welche in der secundären Inductionsspirale von Mikrophonen auftreten, sichtbar zu machen. Natürlich sind in diesem Falle die Ausschläge, den stärkeren Wechselströmen entsprechend, weit grösser und demgemäss leichter zu beobachten.

Phys. Inst. der Univ. zu Berlin, im Mai 1889.

XIII. *Ueber die Absorption von Gasen in Gemischen von Alkohol und Wasser; von O. Lubarsch.*

Die in dieser Zeitschrift erfolgte Veröffentlichung der Arbeit des Hrn. Müller über die Absorption der Kohlensäure in Gemischen von Alkohol und Wasser[1]) veranlasst mich zu einer Mittheilung über die Resultate von Versuchen, welche ich bereits vor zwei Jahren begann, bisher aber anderer dringlichen Arbeiten wegen nicht zum Abschluss bringen konnte. Diese Versuche betreffen dieselbe Materie, welche der Untersuchung des oben genannten Herrn zu Grunde liegt, beziehen sich aber auf mehrere andere Gase. Die Anregung zu meiner Arbeit empfing ich vor vier Jahren, als ich bei Gelegenheit nitrometrischer Untersuchungen gezwungen war, nachzuforschen, ob Kohlensäure und Stickoxyd sich in Schwefelsäure und in Gemischen dieser Säure mit Wasser überhaupt lösen und eventuell in welcher Menge. Bei dieser Gelegenheit fand ich die in meiner Dissertation[2]) angeführte Thatsache, dass der Absorptionscoëfficient für Kohlensäure bei einem bestimmten Verdünnungsgrade einen Minimalwerth erreicht, ohne dass mir die von Hrn. Müller erwähnte frühere Arbeit des Hrn. Setschenow[3]), welche dasselbe Resultat ergab, zu Gesicht gekommen war. Ich fand aber bei derselben Gelegenheit, dass das Stickoxyd sich genau ebenso verhält, wie die Kohlensäure.[4]) Diese Thatsache veranlasste mich dann, eine allgemeine Untersuchung über die Löslichkeit verschiedener Gase in Flüssigkeitsgemischen zu beginnen und wegen der bequem liegenden niederen Siedepunkte der Gemische von Alkohol und Wasser untersuchte ich diese zuerst. Meine Methode, welche der in meiner Dissertation beschriebenen[5]) im wesentlichen gleich

1) Müller, Wied. Ann. 37. p. 24. 1889.

2) Lubarsch, Ueber ein neues Nitrometer und die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure. Inauguraldiss. Halle, 1886.

3) Setschenow, Bull. de l'Ac. Imp. de Sc. de St. Péterbourg. 22. p. 102. 1876.

4) Lubarsch, l. c. p. 19.

5) Lubarsch, l. c. p. 16.

und nur in Bezug auf die Entgasungsart der Flüssigkeit geändert worden ist, bewirkt die Bestimmungen mittelst des zu diesem Zwecke etwas modificirten Nitrometers von Lunge. Nach Abschluss meiner Arbeit gedenke ich diese Methode zugleich mit den endgültigen Resultaten zu veröffentlichen. Für jetzt möchte ich nur erwähnen, dass ich von der Art der Entgasung, wie ich sie bisher anwandte, noch nicht ganz befriedigt bin und dieselbe daher zu ändern gedenke; dass ich aber trotzdem für drei Gase, nämlich für Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd Resultate erhielt, welche mit denen des Hrn. Müller in Bezug auf die Lage des Absorptionsminimums fast genau übereinstimmen. Ich gebe die gefundenen Zahlen, mit dem Vorbehalt ihrer Aenderung im Verlaufe der weiteren Untersuchung, in der folgenden Tabelle, welche die Volumprocente der absorbirten Gasmengen für 20° C. und 760 mm Druck enthält.

	Gewichtsprocente Alkohol								
	0,00	9,09	16,67	23,08	28,57	33,33	50,00	66,67	80,00
Sauerstoff . .	2,98	2,78	2,63	2,52	2,49	2,67	3,50	4,95	5,66
Wasserstoff .	1,93	1,43	1,29	1,17	1,04	1,17	2,02	2,55	—
Kohlenoxyd .	2,41	1,87	1,75	1,68	1,50	1,94	3,20	—	—

Man sieht hieraus, dass das Absorptionsminimum für alle drei Gase bei demselben Verdünnungsgrade liegt, welchen Hr. Müller für die Kohlensäure fand; die letztere selbst habe ich noch nicht untersucht. Es steht nach diesen Resultaten, welche ich nur als vorläufige betrachte, zu erwarten, dass auch noch andere Gase, besonders solche, welche sich in grösserer Menge lösen, demselben Gesetze folgen werden.

Berlin, Lab. d. Friedrichs-Realgymnasiums, im Mai 1889.

XIV. *Bemerkung über die s'Gravesande'sche Methode zur Bestimmung des Elasticitätscoëfficienten; von A. Oberbeck.*

In dem hiesigen physikalischen Institut wurde eine Experimentaluntersuchung von Hrn. Tacke über den oben genannten Gegenstand angestellt und als Inauguraldissertation veröffentlicht.

Da der Verfasser zu dem Resultat kommt, dass die Methode sich nicht zu einer genauen Ermittelung des Elasticitätscoëfficienten eignet, so soll von einer ausführlichen Mittheilung der Versuchsresultate abgesehen werden. Zweck dieser Bemerkung ist hauptsächlich, einen Irrthum am Schluss der Abhandlung zu berichtigen.

Der Verfasser hat dort die von G. Kirchhoff entwickelte Formel für die Biegung dickerer Stäbe[1]) auf die bei seinen Versuchen benutzten dünnen Drähte angewandt.

Wollte man die Versuche an der Hand der Theorie berechnen, so müssten dazu die vorangehenden Entwicklungen benutzt werden und nicht die Formel am Ende.

Eine Formel zur Berechnung des Elasticitätscoëfficienten nach der oben genannten Methode ist von F. Kohlrausch[2]) gegeben worden; nach derselben ist:

$$E = \frac{1}{8}\frac{l^3}{9}\,\frac{\dfrac{P_2}{H_2} - \dfrac{P_1}{H_1}}{H_2{}^2 - H_1{}^2}.$$

Versuche, hiernach die Elasticitätscoëfficienten zu berechnen, scheiterten meist an der geringen Differenz der Quotienten, die bei einzelnen Reihen fast constant waren. Nach einer freundlichen Mittheilung des Hrn. Kohlrausch soll die Methode für ganz dünne Drähte geeignet sein.

1) G. Kirchhoff, Vorlesungen über mathem. Physik p. 435. 1876.
2) F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Phys. 1887. p. 104.

XV. *Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Widerstandes einer galvanischen Säule;* *von O. Tumlirz.*

Man schalte in den Schliessungskreis der Säule ein Spiegelgalvanometer und dazu einen sehr grossen Widerstand, z. B. eine u-förmig gebogene Glasröhre mit Zinkvitriol, in welche amalgamirte Zinkdrähte tauchen. Der Widerstand sei so gewählt, dass der Scalenausschlag n_1 eine passende Grösse erhält. Wird dann vor die Säule eine Abzweigung vom Widerstande Eins gelegt, und ist jetzt der Scalenausschlag n_2, dann ist der Widerstand w der Säule gleich:

$$\frac{n_1}{n_2} - 1. \tag{1}$$

Bezeichnet nämlich e die electromotorische Kraft der Säule und W den Widerstand des Spiegelgalvanometers + dem Ballastwiderstand, so können wir die Stromstärke im Galvanometer im ersten Falle gleich:

$$i_1 = \frac{e}{W}, \tag{2}$$

im zweiten Fall gleich:

$$i_2 = \frac{1}{W} \cdot \frac{e}{w+1} = \frac{i_1}{w+1} \tag{3}$$

setzen, woraus mit Rücksicht auf die Proportion:

$$i_1 : i_2 = n_1 : n_2$$

die Gleichung (1) hervorgeht.

Bei Säulen, deren electromotorische Kraft sehr veränderlich ist, beobachtet man den ersten Ausschlag p_1, resp. p_2. Aus den Beziehungen:

$$n_1 = \frac{k}{k+1} p_1 \quad \text{und} \quad n_2 = \frac{k}{k+1} p_2,$$

(k bedeutet das Dämpfungsverhältniss) folgt:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{p_1}{p_2}$$

und somit:

$$w = \frac{p_1}{p_2} - 1 \tag{4}$$

XVI. *Ueber die electromotorische Kraft des Selens; von S. Kalischer.*

Nur ungern sehe ich mich veranlasst, nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen, zunächst weil Hr. Righi eine meiner Bemerkungen in diesen Annalen[1]) eigenthümlich missverstanden hat, als hätte ich gesagt, um sicher zu sein. dass Selenzellen auch ohne Einwirkung des Lichtes eine electromotorische Kraft besitzen, müssten sie im Dunkeln hergestellt werden.[2]) Eine solche Behauptung und demnach auch der Schluss, welchen Hr. Righi daraus zieht, lag mir natürlich vollkommen fern, ich habe vielmehr nur, mit Bezug auf die Mittheilungen des Hrn. Righi, auf die übrigens selbstverständliche Nothwendigkeit hingewiesen, die Selenzellen, ehe sie im belichteten Zustande beobachtet werden, im Dunkeln auf eine etwa vorhandene electromotorische Kraft zu prüfen.

Wenn ferner Hr. v. Uljanin, indem er meine Reclamation anerkennt, zugleich bemerkt, er habe deutlich gesagt, dass die von ihm angewandte Erwärmungsmethode nichts anderes ist, als die schon im Jahre 1877 von Siemens angegebene,[3]) so muss ich hervorheben, dass Hr. v. Uljanin diese „Erwärmungsmethode" nur insofern anwendet, als er sich des von Hrn. Siemens benutzten Mediums, in dem das Selen erwärmt wird, nämlich des Paraffins, bedient. Dieser nebensächliche Umstand kommt aber im vorliegenden Falle gar nicht in Betracht, die wirkliche und vollständige Erwärmungsmethode des Hrn. Siemens, d. h. die mehrere Stunden lang fortgesetzte Erwärmung auf 200 bis 210° liefert thatsächlich keine photoelectromotorisch wirksamen Präparate, und es kommt vielmehr und einzig und allein auf eine verhältnissmässig kurz dauernde Erwärmung bei einer unter 200° bleibenden Temperatur und entsprechende Abkühlung an.

---

1) Kalischer, Wied. Ann. **35.** p. 398. 1888.
2) Righi, Wied. Ann. **36.** p. 464. 1889.
3) v. Uljanin, Wied. Ann. **35.** p. 836. 1888.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



1889. ANNALEN № 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXXVII.

I. *Anwendung des bolometrischen Princips auf electrische Messungen;*

von A. Paalzow und H. Rubens.

(Hierzu Taf. VI Fig. 1—4.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über den calorimetrischen Effect, welchen einzelne Entladungen in Geissler'schen Röhren hervorbringen, bestimmten wir die auftretende Erwärmung mit Hülfe eines Bolometers. Ein feiner Eisendraht wurde um den geschwärzten capillaren Theil der Röhre spiralförmig gewunden und die Aenderung seines Widerstandes mit Hülfe der Wheatstone'schen Brücke an einem empfindlichen Spiegelgalvanometer beobachtet.

Die Einfachheit und Empfindlichkeit dieser Methode hat uns dazu veranlasst, dieselbe weiter auszuarbeiten und auch umgekehrt zur Messung der von Intensität von Wechselströmen und Entladungen anzuwenden.

I. Beschreibung des Instruments.

Das erste Instrument, welches wir zu diesem Zweck construirten, bestand im wesentlichen aus zwei Theilen, einem Behälter, in welchem durch den zu messenden Strom Wärme erzeugt wurde, und einer Wheatstone'schen Combination. Zwei diametral gelegene Zweige derselben befanden sich im Innern jenes Behälters, während die beiden anderen in einem Oelbade auf constanter Temperatur gehalten wurden. Ein solches Instrument leidet jedoch an denselben Fehlern, wie das Riess'sche Luftthermometer. Es kann gegen äussere thermische Einflüsse nicht in genügender Weise isolirt werden, da es nicht den Vorzug besitzt, ein Differentialthermometer zu sein; wegen der verhältnissmässig grossen Wärmecapacität des Behälters arbeitet es langsam und ist ziemlich unempfindlich, da nur ein kleiner Theil der erzeugten Strom-

wärme zur Temperaturerhöhung der Vergleichswiderstände benutzt wird. Zur Messung schwacher Wechselströme ist es daher völlig ungeeignet.

Wir stellten uns demgemäss die Aufgabe, ein Instrument von geringer Wärmecapacität herzustellen, welches von den eben erwähnten Uebelständen frei wäre. Die einfachste und zugleich wirkungsvollste Lösung dieses Problems besteht offenbar darin, den Behälter gänzlich aufzugeben und den Vergleichswiderstand selbst durch den zu messenden Strom zu erwärmen. Man muss dann allerdings dem Bolometerwiderstand eine solche Form geben, dass er von dem zu messenden und dem Hülfsstrom[1]) gleichzeitig durchflossen werden kann, ohne dass beide Ströme einander im geringsten beeinflussen. Hierzu aber gibt uns die Wheatstone'sche Brücke ein Mittel an die Hand. Es sei $ABCD$ (Fig. 1) ein aus vier gleichen Drahtstücken bestehendes gleichseitiges Parallelogramm. Befinden sich in A und C die Zuleitungsdrähte einer Kette, so kann unter diesen Voraussetzungen in B und D keinerlei Potentialdifferenz auftreten. Führt man andererseits bei B und D einen Strom ein, so sind A und C Punkte gleichen Potentials. Hieraus geht hervor, dass zwei Ströme, welche ein solches Drahtviereck im Sinne der beiden Diagonalen, d. h. in der Richtung von A nach C, resp. von B nach D, durchfliessen, keinen Einfluss aufeinander ausüben können, der von einer Potentialdifferenz herrührt.

Schaltet man also zwei Leiter von dieser Beschaffenheit als Vergleichswiderstände in eine Wheatstone'sche Brücke (Fig. 2) und lässt, nachdem man dieselbe abgeglichen, einen beliebigen Strom, z. B. den eines erregten Telephons, in der Richtung der anderen Diagonale (BD) durch einen derselben hindurchgehen, so erhält man am Galvanometer je nach der Intensität des Stroms einen grösseren oder kleineren Ausschlag.

Dass diese Wirkung nur von der Erwärmung herrührt, ergibt sich sofort, wenn man einen constanten Strom statt des Wechselstroms in den Vergleichswiderstand einführt.

[1]) ... „Hülfsstrom“ ist und wird künftig der Strom der ...hen Brücke verstanden.

Sind die vier Zweige des Bolometerwiderstandes gut abgeglichen, so zeigt es sich alsdann, dass der Ausschlag seiner Grösse und Richtung noch von der Richtung des eingeführten Stroms unabhängig ist.

Um die Ausgleichung der vier Drahtstücke des Vergleichswiderstandes jederzeit in einfacher Weise reguliren zu können, wurde an einer geeigneten Stelle (LM) ein Schleifcontact mit Quecksilberzuführung angebracht. Eine gleiche Vorrichtung diente dazu, die Einstellung der Wheatstone'schen Brücke zu erleichtern.

Die Rücksicht auf die Bequemlichkeit des Experimentirens und den sicheren Gang des Instruments veranlasste uns dazu, ihm schliesslich folgende Form zu geben:

Auf ein polirtes Holzkästchen (Fig. 3) ist ein gut schliessender Deckel aufgesetzt, auf dessen äusserer Seite zwei Messdrähte mit Quecksilbercontact (LM und PQ)[1] angebracht sind. Ferner befinden sich auf seiner Aussenseite sechs Klemmschrauben B, D, G, H, E und F. Hiervon sind B und D zur Aufnahme des zu messenden Stroms bestimmt, von G und H aus werden die Zuführungen zum Galvanometer vermittelt, E und F endlich dienen dazu, den Hülfsstrom J einzuführen.

Auf der Rückseite des Deckels (Fig. 4), also im Innern des Kastens, befinden sich die Vergleichswiderstände w_1, w_2, w_3, w_4.

w_3 und w_4 sind aus Neusilberdraht gefertigt und in wenigen Windungen bifilar auf Röllchen gewickelt. Zur Herstellung der Bolometerwiderstände wurde ein feiner, blanker Platindraht (Radius $\varrho = 0{,}03$ mm) verwandt und zwischen Messingstiften frei aufgespannt. Die übrigen in der Figur angedeuteten Verbindungen wurden durch starke umsponnene Kupferdrähte (Radius $\varrho = 0{,}3$ mm) gebildet, deren Widerstand gegen denjenigen von w_1 zu vernachlässigen war. Bei der Ausführung wurde darauf geachtet, dass sowohl die Vergleichswiderstände w_1, w_2, w_3, w_4 als auch die vier Theile des Bolometerwiderstandes w_2 untereinander möglichst gleich aus-

1) Um die Bedeutung der einzelnen Theile leichter verständlich zu machen, sind für die entsprechenden Stücke dieselben Bezeichnungen gewählt, wie in der schematischen Darstellung der Fig. 2.

fielen. Es wurde hierdurch erreicht, dass durch Verschiebungen an den Schleifcontacten trotz des geringen Spielraums, welche diese in Beziehung auf die Aenderung der Widerstandsverhältnisse gestatteten, jederzeit eine richtige Einstellung zu erreichen war.

II. Benutzung des Instruments.

Bei der Benutzung des Instruments erwies es sich als zweckmässig, die folgenden Vorsichtsmaassregeln in Anwendung zu bringen:

Etwa zehn Minuten vor dem Gebrauch des Apparates wird der Hülfstrom[1]) geschlossen, damit zu Beginn des Versuchs die Bolometerwiderstände constante Temperatur angenommen haben. Ist dies geschehen, so wird die Brücke abgeglichen und mit Hülfe eines constanten Stroms die richtige Einstellung des Schleifcontacts am Bolometerwiderstand in der oben angegebenen Weise controlirt. Schliesslich wird das Instrument in eine mit Watte ausgeschlagene Holzkiste gesetzt und mit mehreren Lagen Watte bedeckt. Bei dieser Art der Wärmeisolirung hält das Instrument den Nullpunkt in durchaus befriedigender Weise, und selbst die Anwesenheit mehrerer sich bewegender Personen im Zimmer ist nicht im Stande, bedeutendere Schwankungen zu bewirken. Unter solchen Verhältnissen waren Ausschläge von 1 bis 2 Scalentheilen noch mit Sicherheit zu constatiren, und solche von 10 Scalentheilen, wie man aus den nachfolgenden Tabellen ersehen wird, noch durchaus messbar.

III. Graduirung und Empfindlichkeit.

Um zu untersuchen, in wie weit die beobachteten Ausschläge dem Quadrat der Intensität des zu messenden Stroms proportional sind, und um die Empfindlichkeit dieses Electrodynamometers festzustellen, haben wir eine Reihe von Versuchen gemacht.

Der Strom eines Daniell'schen Elements (electromot. Kraft = 1,14), in dessen Stromkreis mit Hülfe eines Rheostaten verschiedene Widerstände W eingeschaltet werden konnten, wurde mit dem Instrument gemessen. Der innere Widerstand des Elements betrug etwas mehr als 1 Ohm, derjenige des

1) Als Stromquelle diente ein Daniell'sches Element.

Vergleichswiderstandes 3,9 Ohm. Der Gesammtwiderstand des zu messenden Stroms war somit $W = W_0 + 5$.

Die erste Spalte der folgenden Tabelle enthält die Widerstände W, die zweite die beobachteten Ausschläge α, die dritte die Quadratwurzel aus α und die vierte das Product $W\sqrt{\alpha}$. Diese letztere Zahl muss, sofern das quadratische Gesetz gilt, eine Constante sein.

Bei der Ablesung der Ausschläge wurde nach jeder Beobachtung die Richtung des zu messenden Stroms umgekehrt und die Ablesung wiederholt. Das Mittel aus zwei auf diese Weise erhaltenen Werthen ist in der Tabelle als Einzelbeobachtung aufgeführt.

W	α Einzelbeob.			α Mittel	$\sqrt{\alpha}$	$W.\sqrt{\alpha}$
105	351	352	350	351	18,7	1970
155	162	162	159	162	12,7	1960
205	96	96	97	96	9,80	2010
255	62	62	62	62	7,87	2020
305	43	41	42	42	6,48	1980
405	25	26	25	25,3	5,03	2030
505	16	16	17	16,3	4,04	2040
605	13	11	12	12,0	3,47	2030

Die Tabelle lehrt, dass bei Einschaltung von Widerständen bis etwa 600 Ohm, d. h. für Stromstärken grösser als 0,002 Amp., das quadratische Gesetz mit guter Annäherung gilt.

Noch erheblich bessere Resultate lieferte ein anderes Instrument der gleichen Construction, dessen Vergleichswiderstände aus dünnem Eisendraht gefertigt waren ($\rho = 0,035$ mm).

Wie die nachstehende Tabelle erkennen lässt, liefert es trotz seines geringeren Widerstandes (von 2,85 Ohm) mehr als doppelt so grosse Ausschläge.

W	α Einzelbeob.			α Mittel	$\sqrt{\alpha}$	$W.\sqrt{\alpha}$
204	216	216	215	215,8	14,68	2995
304	96	97	96	96,3	9,81	2982
404	55	55	54,5	54,8	7,40	2989
504	35	35,5	35	35,2	5,93	2987
604	24,8	26,0	23,7	24,5	4,95	2990
704	18,2	18,5	18,0	18,2	4,26	2997
804	13,8	14,2	13,7	13,9	3,73	2999
1004	8,75	9,0	9,0	8,9	2,98	2992
					Mittel	2991

Zur Bestimmung der Constanten[1]) des Dynamometers K wollen wir die in der zweiten Tabelle aufgeführte Versuchsreihe zu Grunde legen. Die unbeschränkte Gültigkeit des quadratischen Gesetzes vorausgesetzt, erhalten wir:

$$K_d \cdot \frac{1,14}{2991} = 0,0_8381.$$

IV. Vergleich mit den Electrodynamometern von Fröhlich und Hertz.

Man erkennt, dass das oben beschriebene Instrument in dieser Form und mit diesem Galvanometer[2]) die Empfindlichkeit der Electrodynamometer von Wilhelm Weber und J. Fröhlich bei weitem nicht erreicht.

So beobachteten wir an einem Fröhlich'schen Dynamometer für constanten Strom eine nahezu 20mal grössere Empfindlichkeit. Diese wird jedoch bekanntermassen illusorisch, wenn man es mit schnell alternirenden Strömen zu thun hat. Infolge des hohen Selbstinductionscoëfficienten dieser Instrumente nimmt ihr scheinbarer Widerstand mit der Anzahl der Stromwechsel rasch zu,[3]) ein Umstand, der

---

1) Wir bezeichnen als Constante (K_d) des Dynamometers diejenige Stromintensität, welche erforderlich ist, um einen Ausschlag von einem Scalentheil hervorzubringen.

2) Die Constante des Galvanometers war $K_g = 0,0_8 4680$, sein Widerstand = 6,5 Ohm.

3) In einem Aufsatz über eine „dynamometrische Vorrichtung von geringem Widerstand und verschwindender Selbstinduction," Zeitschr. für Instrumentenkunde, Jan 1883, berichtet Hertz in Betreff dieses Uebelstandes wie folgt: Ist W der Widerstand des Instruments (eines Weber'schen Dynamometers), P sein Selbstinductionscoëfficient, T die Periode eines alternirenden Stroms, so verhält sich der scheinbare Widerstand gegenüber diesem Strom zu dem eigentlichen Widerstand w wie: $\sqrt{1 + (P^2\pi^2)/(T^2w^2)} : 1$. Nun kann für das von Wilhelm Weber beschriebene Instrument und die ähnlichen im Gebrauch befindlichen Formen der Coëfficient P als von der Ordnung von 1 bis 2 Erdquadranten veranschlagt werden; nehmen wir w zu 200 J.-E. oder angenähert zu 200 Erdquadranten in der Secunde, so folgt, dass schon für einen Strom, der 50mal in der Secunde seine Richtung ändert, der Widerstand im Verhältniss $\sqrt{2} : 1$ vergrössert erscheint. Einem Strom aber, welcher 5000mal in der Secunde seine Richtung ändert, würde das Instrument einen Widerstand von 20000 Einheiten entgegensetzen. Ueber das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Strömen, die mehr als 10000mal in der Secunde

ihre Anwendbarkeit als Messinstrumente in erheblichem Maasse beschränkt und dieselbe in einer grösseren Reihe von Fällen gänzlich ausschliesst.

Vielfach wirkt auch der durch die Construction bedingte sehr grosse innere Widerstand dieser Instrumente ungünstig (er liegt der Grössenordnung nach zwischen 200 und 800 Einheiten), sodass man oft ein weniger empfindliches Instrument mit kleinem Widerstand mit Vortheil zur Verwendung bringt.

Frei von den beiden erwähnten Uebelständen ist, soweit uns bekannt, von den empfindlicheren Instrumenten nur das Electrodynamometer von Hertz[1]), welches auf der Messung der durch die Stromwärme eintretenden Längenänderung eines feinen Metalldrahts beruht und der Einfachheit seiner Construction und Aufstellung wegen grosse Vorzüge besitzt. Indessen wird dieses Instrument von dem oben beschriebenen an Empfindlichkeit weit übertroffen. Den Angaben des Autors zufolge hat die Constante seines Dynamometers etwa den sechzigfachen Werth wie diejenige des unserigen.

V. Einzelne Versuche.

Um uns über die Brauchbarkeit unseres Instruments für verschiedene Zwecke ein Urtheil bilden zu können, haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt. Es sei uns gestattet, einige derselben mitzutheilen.

1) Die Poldrähte eines Telephons wurden mit dem Dynamometer verbunden, jenes durch eine Hornpfeife erregt und der Ausschlag gemessen. Bei gleicher Stärke des Anblasens erhielt man so für ein Telephon (I) von 200 Ohm Widerstand einen Ausschlag von 20 Scalentheilen, für ein anderes (II) von 10 Ohm Widerstand über 200 Scalentheile. Die grössere Wirkung im letzteren Fall beruht natürlich vorwiegend auf der günstigeren Lage der Widerstandsver-

ihre Richtung ändern, vermag demnach das Dynamometer keinen Aufschluss zu geben, da seine Einführung in den Schliessungskreis an sich das Zustandekommen solcher Ströme verhindert. Es wird daher unanwendbar beispielsweise dann, wenn es sich um die Entladung Leydener Flaschen in kurzen metallischen Schliessungsbögen handelt.

1) Siehe die in der vorstehenden Anmerkung citirte Arbeit.

hältnisse. Aus dem gleichen Grunde erhielt man an dem bereits erwähnten Fröhlich'schen Dynamometer (Widerstand = 686 Ohm) unter denselben Verhältnissen für das Telephon I einen weit grösseren, dagegen für II einen bedeutend kleineren Ausschlag, als ihn unser Instrument liefert.

2) In Combination mit einem Ader'schen Mikrophon kann das Bolometer sehr wohl zum Messen der Schallintentät von Tönen und Geräuschen verwandt werden. Wurde ein starkes Geräusch durch eine Orgelpfeife oder die menschliche Stimme in der Nähe der Mikrophonplatte erregt, so erhielt man Ausschläge, die weit über die Grenzen der Scala hinausgingen. Der Effect wäre jedoch ein weit günstigerer gewesen, wenn uns eine Inductionsspirale von passendem Widerstand zur Verfügung gestanden hätte. Für einzelne Töne lässt sich ferner durch Anwendung von Resonatoren die Empfindlichkeit offenbar noch erheblich steigern.

3) Durch eine Influenzmaschine wurde eine Leydener Flasche[1]) geladen, ihre Schlagweite mit Hülfe eines Funkenmikrometers abgelesen, das Dynamometer in den Schliessungsbogen eingeschaltet und der bei der Entladung sich ergebende Ausschlag gemessen. Das Dynamometer wurde dann durch ein Ries'sches Luftthermometer von nahezu dem doppelten Widerstand ersetzt und die Messung wiederholt.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluss über die an beiden Instrumenten für dieselbe Schlagweite beobachteten Ausschläge in Millimetern.

Schlagweite in mm (angenähert)	Ausschlag beobachtet am Dynamometer		Ausschlag beobachtet am Ries'schen Luftthermometer	
	Einzelbeobachtungen	Mittel	Einzelbeobachtungen	Mittel
0,8	249 247 252 246	249	—	—
1,0	339 324 336 332 333	333	—	—
1,2	480 465 494 471 501	483	1,5 1,7 1,5 1,7 1,8	1,63
1,4	780 770 810 760 770	777	2,6 2,8 2,4 2,4 2,6	2,6

Die schlechte Beschaffenheit der Kugeln, zwischen welchen sich die Funkenstrecke befand, gestattete es leider nicht, die Schlagweite noch zu verringern; jedoch ist bereits aus

1) Die Capacität der Flasche wurde zu 0,00135 Mikrofarad bestimmt, die Oberfläche ihrer äusseren Belegung betrug 575 qcm.

den vorgelegten Beobachtungen zu ersehen, dass das Instrument zum Messen von Entladungen wohl geeignet ist und in dieser Eigenschaft das Riess'sche Luftthermometer an Empfindlichkeit weit übertrifft.

VI. Theoretisches.

Wir wollen schliesslich in aller Kürze auf die Theorie des Instrumentes eingehen und aus der Constanten des Galvanometers K_g, der Intensität des Hülfsstromes J, den Dimensionen, sowie den electrischen und thermischen Eigenschaften des angewandten Materials die zu erwartende galvanometrische Empfindlichkeit des Dynamometers zu berechnen suchen.

Sind die Widerstände der vier Zweige einer Wheatstone'schen Combination gleich $w_1 = w_2 = w_3 = w_4 = w_0$, der Widerstand des Galvanometers im Brückenzweig $= w_g$, die Intensität des Hülfsstroms $= J$, der Temperaturcoëfficient des Bolometermaterials $= k$, so ist der Strom, welcher nach Abgleichen der Brücke durch Erwärmung eines Vergleichswiderstandes (w_2) um δt Celsiusgrade im Brückenzweige hervorgebracht wird:

$$i_0 = \frac{J}{4} \cdot k\,\delta t \frac{w_0}{w_0 + w_g}.$$

Die Wärmemenge, welche dem Bolometerwiderstand w_2 durch den Strom i_1 pro Secunde zugeführt wird, ist:

$$W = \tfrac{1}{4} i_1^2 w_0\,^{1)},$$

oder im Arbeitsmaass $K_g m$:

$$W = \tfrac{1}{4} i_1^2 \frac{l}{Q} r \cdot \frac{0{,}941}{9{,}81} K_g m.$$

Hierin bedeutet l die Länge einer Seite des Bolometerparallelogramms in Metern, Q ihren Querschnitt in Quadratmillimetern, r den specifischen Widerstand des Bolometermaterials bezogen auf Quecksilber, 0,941 den specifischen Widerstand des Quecksilbers, d. h. den Widerstand eines Quecksilberfadens von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt; i_1 die Intensität des zu messenden Stromes in Ampères. In K_g Cal. erhalten wir somit:

1) Der Factor $\tfrac{1}{4}$ kommt hinzu, weil der Bolometerwiderstand aus vier gleichen Drahtstücken besteht, deren jedes den Widerstand w_0 besitzt.

$$W = \tfrac{1}{4} i_1^2 \frac{l}{Q} r \frac{0,941}{9,81 \,.\, 425} K_g \text{ Cal.}$$

Sehen wir von einem Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung ab, so wäre, wenn K die Wärmecapacität des erwähnten Drahtstücks bedeutet, die hierdurch pro Secunde hervorgebrachte Temperaturerhöhung:

$$\delta t = \frac{1}{K} \cdot W = \tfrac{1}{4} i_1^2 \frac{l}{Q} \cdot r \cdot \frac{0,941}{9,81 \,.\, 425} \cdot \frac{1}{K}.$$

Andererseits aber kann der gleichzeitig durch Leitung und Strahlung erlittene Wärmeverlust gesetzt werden:

$$W_1 = 2 \varrho \pi l \delta t \,.\, \text{Const.}$$

Da ϱ in Millimetern, l dagegen in Metern angegeben wird, so bedeutet $2 \varrho \pi \,.\, l$ die Oberfläche des Drahtes in „10 qcm". Die Constante (σ) ist dann diejenige Zahl, welche angibt, wieviel K_g Cal. 10 qcm der Drahtoberfläche pro Secunde durch Leitung und Strahlung mehr an die Umgebung abgeben, wenn die Differenz der Temperatur des Drahtes gegen die der Umgebung von t^0 auf $t + 1^0$ steigt. Die durch den Verlust der Wärmemenge W_1 eintretende Temperaturverminderung des Drahtes wäre:

$$\Delta t = \frac{W_1}{K} = \frac{2 \varrho \pi l \delta t \sigma}{K}.$$

Der Zustand wird stationär, d. h. die Temperatur constant, sobald:

$$\Delta t = \delta t; \text{ d. h.:}$$

$$\tfrac{1}{4} i_1^2 \frac{l}{Q} \cdot r \cdot \frac{0,941}{9,81 \,.\, 425} = 2 \varrho \pi l \delta t \,.\, \sigma.$$

Hieraus berechnet sich:

$$\delta t = \frac{1}{8 \pi^2} \frac{i_1^2}{\varrho^3} \frac{r}{\sigma} \cdot \frac{0,941}{9,81 \,.\, 425}$$

und somit:

$$i_0 = \left\{ \frac{J}{4} \cdot k \cdot \frac{w_0}{w_0 + w_g} \cdot \frac{1}{8 \pi^2} \cdot \frac{r \,.\, 0,941}{\varrho^3 \,.\, \sigma \,.\, 9,81 \,.\, 425} \right\} i^2,$$

$$i_0 = \left\{ \frac{J \,.\, k \,.\, r \,.\, w_0}{\varrho^3 \,.\, \sigma (w_0 + w_g)} \,.\, 7{,}2 \,.\, 10^{-7} \right\} i_1^2.$$

Bezeichnet man die in der Klammer stehende Constante mit A, die Constante des Galvanometers mit K_g, so ist diejenige des Dynamometers:

$$K_d = \sqrt{\frac{K_g}{A}}.$$

In diesen Formeln sind die sämmtlichen Regeln enthalten, welche man befolgen muss, um dem Dynamometer eine möglichst grosse galvanometrische Empfindlichkeit zu geben. Man erkennt, dass sich dasjenige Material zur Construction des Bolometerwiderstandes am besten eignet, für welches das Product aus dem Temperaturcoëfficienten und specifischen Widerstand den grössten Werth ergibt, und dass daneben die Feinheit der Drähte die wesentlichste Rolle spielt. Durch bessere Beachtung dieser beiden Umstände, sowie durch Anwendung feinerer Galvanometer lässt sich offenbar ein noch weit höheres Maass von Empfindlichkeit erreichen, als das oben beschriebene Instrument zu liefern im Stande war.

Charlottenburg, Phys. Inst. der Techn. Hochschule, im März 1889.

II. *Ueber die Veränderlichkeit frisch zubereiteter Flüssigkeiten; von Emanuel Pfeiffer.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 5—6.)

In mehreren meiner früheren Arbeiten über die Electricitätsleitung in Flüssigkeiten habe ich einer Erscheinung gedacht, ohne im Stande zu sein, eine Erklärung für dieselbe anzugeben. Sie besteht darin, dass nach Einfüllung der zu untersuchenden Flüssigkeit in die mit Electroden versehenen Gefässe ihre Leitungsfähigkeit — statt in gewöhnlicher Weise infolge der Auflösung der Glassubstanz langsam zu steigen — zunächst oft beträchtlich sank und erst dann nach Erreichung eines Minimums in normaler Weise in die Höhe ging. Da weiter die Erscheinung ohne angebbaren Grund auch bei manchen Versuchen ausblieb, so war sie infolge ihrer Unbestimmtheit oft von störendem Einfluss auf meine Untersuchungen. Es ist mir nun in neuerer Zeit gelungen, die Ursache dieser Erscheinung zu erkennen, und die Bedingungen für ihr sicheres Zustandekommen anzugeben, und halte ich es deshalb für geboten, die einschlägigen Thatsachen, die theils in früheren Arbeiten zerstreut

sich vorfinden, theils erst neuerdings gefunden wurden, hier vollständig zusammenzufassen.

Wie früher sind die angegebenen Leitungsfähigkeiten auf Quecksilber von 0° als Einheit bezogen und wegen ihrer Kleinheit mit dem Factor 10^{10} versehen.

I. Aeltere eigene Beobachtungen.

a) Absoluter Alkohol. In einer Abhandlung über die electrische Leitungsfähigkeit desselben[1]) ist angegeben, dass möglichst reiner und wasserfreier Aethylalkohol nach 31 tägiger Aufbewahrung in einem grossen circa 10 l fassenden Glasgefäss mit seiner Leitungsfähigkeit vom Anfangswerth 0,19 gleich nach der Destillation auf 0,15 herabgesunken war, während doch infolge der Glasauflösung das Entgegengesetzte zu erwarten war. Da, abgesehen von der aufgelösten Glassubstanz, der einzige Unterschied zwischen Anfang und Ende nur der sein konnte, dass sich der Alkohol im Laufe der Zeit mit der im Gefäss zugleich eingeschlossenen Luft gesättigt hatte, so vermuthete ich, dass der Luftgehalt die Leitungsfähigkeit herabgedrückt habe, eine Annahme, die ja a priori plausibel klingt. Um mich zu überzeugen, stellte ich nochmals eine grössere Menge Alkohols frisch her, bestimmte seine Leitungsfähigkeit gleich nach der Destillation zu 0,15. Alsdann wurde der Alkohol einige Zeit heftig geschüttelt, um ihn mit Luft zu sättigen; eine darauf dem Gefäss entnommene Probe ergab die Leitungsfähigkeit 0,12. Dadurch glaubte ich meine Annahme bewiesen. Ich habe in citirter Arbeit schliesslich darauf hingewiesen, dass die beim absoluten Alkohol auftretenden *negativen Temperaturcoëfficienten* nach dem Schütteln absolut genommen erheblich grösser wurden, während sonst im allgemeinen im Lauf der Zeit eine Abnahme derselben und das allmähliche Verschwinden dieser merkwürdigen Anomalie zu constatiren war.

b) Mischungen von Alkohol und Aether.[2]) Die auf ihre Leitungsfähigkgit zu untersuchenden Mischungen

1) Pfeiffer, Sitzungsber. der k. bair. Acad. der Wiss. p. 235 und Wied. Ann. **26.** p. 39. 1885.

2) Pfeiffer, Wied. Ann. **26.** p. 232. 1885.



wurden hergestellt, indem aus zwei grossen Glasgefässen die Flüssigkeiten unter Luftabschluss in ein kleineres Mischgefäss im gewünschten Verhältniss gebracht, zum Zweck völliger, rascher Mischung einige Minuten stark geschüttelt und dann sofort in einem mit Electroden versehenen Gefäss auf ihren electrischen Widerstand untersucht wurden. Während sich nun der Alkohol und die geringeren Aethergehalte insofern normal erwiesen, als die Leitungsfähigkeiten gleich von Anfang an langsam stiegen, zeigten sie von 29 Proc. an wieder die anfängliche Depression; dieselbe erreichte bei etwa 35 Proc. ein Maximum, um sodann mit weiter wachsendem Aethergehalt wieder langsam abzunehmen. Die Depressionen nahmen viele Stunden zu ihrer Ausbildung in Anspruch, der Eintritt des Minimums erfolgte um so später, je grösser die Depression war. Die Maximaldepression von $\lambda = 0{,}15$ bis $\lambda = 0{,}11$ bei einer Temperatur von 14° C. dauerte 16 Stunden.

c) Wasser. Bei dieser Flüssigkeit war mir in meinen früheren jahrelangen Untersuchungen die Erscheinung nicht vorgekommen. Erst in meiner letzten Arbeit über den Temperaturcoëfficienten reinen Wassers[1]) kam sie mir sehr häufig vor, aber so unregelmässig, dass ich ihre Entstehungsbedingungen nicht angeben konnte. Ich will nur erwähnen, dass ich früher nur Wasser benutzte, das in einem grossen Glasgefäss aufbewahrt wurde, während ich später, um recht reines Wasser zu erzielen, häufig dasselbe direct aus dem Destillirapparat in die Electrodengefässe fliessen liess. Es wird sich später zeigen, dass gerade hierin die Erklärung für die Unbestimmtheit im Auftreten der Depressionen zu suchen ist. Wegen der Unregelmässigkeit der Erscheinung will ich auf Angabe von Zahlen verzichten, da ohnedies später numerische Angaben aus meinen neueren Untersuchungen folgen werden. Als wahrscheinliche Entstehungsursache der Depression bezeichnete ich damals die Mischung der neu eingefüllten Flüssigkeit mit den durch Adhäsion von der vorherigen Füllung zurückgebliebenen Resten.

---

1) Pfeiffer, Wied. Ann. 31. p. 837. 1887.

II. Einschlägige Beobachtungen aus fremden Arbeiten.

Hier ist die eigenthümliche, bei sehr starker Verdünnung vieler Electrolyte auftretende Erscheinung zu erwähnen, welche von der Mehrzahl der sich mit dieser Frage befassenden Physiker beobachtet worden ist. Arrhenius, Ostwald[1]) und F. Kohlrausch[2]) haben bei den von ihnen untersuchten verdünnten Lösungen von nicht neutraler Reaction gefunden, dass die Leitungsfähigkeit nicht, wie bei den neutralen Lösungen, gleich von den stärksten Verdünnungen an sich weit hinaus nahe als lineare Function des Moleculargehaltes darstellen lässt, sondern dass bei ihnen die Curven mit einer Depression einsetzen.

Diese Depression zeigt sich hier nicht, wie bei meinen Versuchen, in einer thatsächlichen Abnahme der Leitungsfähigkeit, sondern nur darin, dass dieselbe langsamer wächst, als dem gesetzmässig zu fordernden Betrag entsprechen würde. Es wurde aber von Kohlrausch beobachtet, dass bei ganz kleinen Beimengungen von Aetznatron zu seinem reinen Wasser eine Verminderung der anfänglichen Leitungsfähigkeit eintrat.[3]) Kohlrausch muthmaasst, dass die Erscheinung in den unvermeidlichen, kleinen Verunreinigungen des angewandten Wassers ihre Begründung habe; Ostwald stellt die speciellere Ansicht auf, dass Spuren von Ammoniumcarbonat im Wasser die Ursache für ihre Entstehung sei, durch dessen Zerfall bei Zugabe von Basen und Säuren sich schlechter leitende Electrolyte bilden.

Auch ich fand, wie sich zum Theil aus den späteren Daten ergeben wird, vielfach, dass bei geringen Zugaben von Säuren und Basen eine Verminderung der Leitungsfähigkeit, und zwar unmittelbar nach der Zugabe, eintrat. Im Gegensatz zu den von *mir genauer untersuchten Depressionen im Laufe der Zeit* will die eben besprochenen *plötzliche Depressionen* nennen.

Im § 8 des Abschnittes III werde ich noch genauer

1) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. **31.** p. 440 ff. 1885.
2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26.** p. 201 ff. 1885.
3) l. c. p. 203.

darauf zurückkommen, ob zwischen den plötzlichen und zeitlichen Depressionen ein Zusammenhang besteht oder nicht.

III. Neuere eigene Untersuchungen.

Im Laufe dieses Winters bin ich der Untersuchung dieser so mannichfach besprochenen Frage näher getreten und gebe im Folgenden die erzielten Resultate wieder, welche geeignet sind, die Verhältnisse zu klären.

§ 1. Methode und Apparate.

Zur Widerstandsmessung bediente ich mich der Kohlrausch'schen Methode der Wechselströme. Als Stromquelle wurde die von mir angegebene Modification des Sinusinductors[1]) benutzt; die Vergleichswiderstände waren in einer grossen Siemens'schen Brücke vereinigt; die Ablesungen geschahen mit einem Kohlrausch'schen Electrodynamometer. Die Flüssigkeiten wurden in verschiedenen Gefässen untersucht. Die erste Form ist bereits in diesen Annalen[2]) beschrieben. In das mit Glasstöpsel verschliessbare Glasgefäss waren die Electroden unveränderlich eingeschmolzen, es besass eine Widerstandscapacität von 1298×10^{-10} Ohm (Gefäss I).

Die zweite Anordnung besteht im Folgenden: Als Gefässe wurden Cylinder von Glas und Porzellan angewandt, von 10 cm Höhe und 4 cm Weite. Dieselben waren oben eben geschliffen und mit einem aufgeschliffenen, schweren Glasdeckel für gewöhnlich geschlossen. Sollte der Widerstand der Flüssigkeit bestimmt werden, so wurde der bisherige Deckel mit einem anderen vertauscht, an welchem die nicht platinirten Platinelectroden fest angebracht waren. Die Construction des letzteren ist aus Fig. 5 ersichtlich. In einen schweren Glasdeckel sind zwei Löcher gebohrt und in dieselben zwei Glasröhrchen r und r_1 mit Siegellack eingekittet. Von oben münden in sie starke Kupferdrähte $k\,k_1$, von unten die zu den Electroden führenden Platindrähte $p\,p_1$. Dieselben sind im Innern der Röhrchen verlöthet und dann letztere

1) Pfeiffer, Wied. Ann. 31. p. 127. 1887.
2) Pfeiffer, Wied. Ann. 25. p. 233. 1885.

oben und unten mit Siegellack verschlossen. An die Drähte $k k_1$ schliessen sich nach oben dünne Kupferdrähte und an diese wieder kurze Stücke starken Drahtes an, an denen dann die Klemmschrauben angebracht werden. An die Platindrähte $p p_1$ sind zwei unplatinirte Platinelectroden $P P_1$ von je 6 cm Höhe und 3,5 cm Breite mit Silber angelöthet. Dieselben stehen in einem Abstand von mehreren Millimetern. Um diesen Abstand unveränderlich zu machen, wurden vier Glaskugeln geformt von einem Durchmesser gleich dem gewünschten Electrodenabstand. In der Richtung eines Durchmessers waren an jede Kugel zwei feine Glasstäbchen angeblasen. An je vier entsprechenden Punkten waren die Electroden mit kleinen Löchern versehen und wurden nun von beiden Seiten auf die Glasstäbchen aufgeschoben, bis sie die vier Glaskugeln berührten. Mittelst einer Stichflamme wurden dann die nach aussen ragenden Glasstäbchen ebenfalls zu Kugeln geblasen, welche die Electroden an die inneren Glaskugeln anpressten. Zwei der vier Glaskörperchen sind in der Figur gezeichnet und mit den Buchstaben g g versehen.

Die Widerstandscapacität des Systems wurde auf eine früher[1]) beschriebenen Weise bestimmt, und ergab sich der Werth 1099×10^{-9} Ohm.

Sämmtliche Gefässe, in denen das Verhalten der Wassersorten verglichen werden sollten, waren, um bei den heiklen Versuchen möglichst alle einseitigen Fehlerquellen zu vermeiden, in das gleiche grosse Wasserbad gesetzt. Die Versuchstemperatur wurde tief gewählt, um merkliche Auflösung der Gefässwände möglichst zu verhüten. Sie wurde hergestellt durch Circulation von frischem Brunnenwasser. Natürlich liess sich das Bad während der oft über eine Woche dauernden Versuchsreihen nicht völlig constant halten. Die Schwankungen verliefen so allmählich, dass die Temperaturbestimmungen völlig sicher waren. Da es sich nur um einen Vergleich im Verhalten des Wassers in den verschiedenen Gefässen handelte, so war ein völliges Constanthalten der Temperatur nicht erforderlich. Alle Temperaturschwankungen des Bades machten sämmtliche Flüssigkeiten gleichzeitig mit

1) Pfeiffer, Wied. Ann. **31.** p. 832 ff. 1887.



und ferner wurden die Widerstandsbestimmungen in rascher Folge in allen Gefässen vorgenommen. Die Electroden tauchten bei Nichtgebrauch in ein Gefäss ein, das mit, mit den zu untersuchenden Wassersorten nahezu identischem, Wasser gefüllt war. Nach Eintauchen in ein anderes Gefäss wurde der Electrodendeckel nochmals gehoben, um das vorherige Wasser, das durch Adhäsion mitgenommen wurde, zu vertheilen.

§ 2. Versuche mit reinem Wasser.

Zunächst zog ich dasjenige Wasser, welches mein Destillirapparat lieferte, in Untersuchung. Zur Speisung desselben wurde bereits destillirtes Wasser, das ich aus einem chemischen Laboratorium bezog, verwendet. Mein Apparat war so construirt, dass das Wasser auf seinem Weg in die Vorlage nur mit Zinn in Berührung kam. Die drei Verschraubungen des Apparates wurden mit Filtrirpapier gedichtet.

Ich gehe zunächst über zu einer Vergleichung zwischen dem Verhalten des Wassers in dem während einer ganzen Versuchsreihe absolut verschlossenen Gefäss, das ich in Zukunft Gefäss I nennen will, und dem in den Cylindern, bei denen zum Behufe der Messung der Deckel abgehoben und durch den Electrodendeckel ersetzt werden musste. In der folgenden Tabelle I ist ein Beispiel gegeben. Der benutzte Cylinder ist ein Porzellancylinder, der, wie das Gefäss I, ca. 100 ccm Wasser fasst. Beide wurden zu gleicher Zeit aus einem grossen, 6 l fassenden Glasgefäss mit frisch destillirtem Wasser gefüllt und miteinander ins Bad gesetzt. Die Füllung von Gefäss I geschah in der Weise, dass dasselbe bis an den Rand vollgegossen und dann der völlig luftdicht schliessende Glasstöpsel eingepresst wurde, wobei der Ueberschuss an Wasser austrat. Der Contact zwischen Wasser und Luft war hier also völlig ausgeschlossen, während beim Porcellancylinder trotz des gut verschliessenden Deckels infolge des nöthig werdenden Abhebens beim Messen freie Communication zwischen Luft und Wasser hergestellt war. Lediglich betreffs der letzten Culumne Δ_h ist erläuternd zu erwähnen, dass ich darunter die auf *das eingeklammerte Zeitintervall entfallende Aenderung der Leitungsfähigkeit pro*

Stunde verstehe. Die beiden zur Berechnung dienenden Leitungsfähigkeiten mussten natürlich vorher auf gleiche Temperatur reducirt werden, zu welchem Zweck von allen verwendeten Wassersorten durch Vorversuche die Temperaturcoëfficienten, wenigstens approximativ, zu ermitteln waren.

Tabelle I.

Tag des Versuchs	Stunde	Leitungsf.	Temp.	Δ_h	Stunde	Leitungsf.	Temp.	Δ_h
	Gefäss I.				Porzellancylinder			
7. Jan.	2h 42	1,648	9,79°	+0,0₃9	2h 47	1,656	9,79°	−0,0094
8. "	11 34	1,662	9,70	+0,0₃7	11 30	1,457	9,70	−0,0057
9. "	2 48	1,686	9,80	+0,0₃7	3 0	1,306	9,88	−0,0042
10. "	4 6	1,701	9,74	+0,0₃7	3 35	1,196	9,70	−0,0014
11. "	3 14	1,724	9,87	+0,0₂10	3 19	1,169	9,88	+0,0001
12. "	10 55	1,738	9,78	+0,0₃9	10 41	1,168	9,78	−0,0019
13. "	9 12	1,762	9,84		9 33	1,127	9,87	+0,0005
14. "					6 19	1,141	9,79	+0,0020
16. "					11 40	1,171	9,67	

Wie man aus Tab. I sieht, steigt in Gefäss die Leitungsfähigkeit — abgesehen von kleinen durch die Temperaturschwankungen hervorgerufenen Unregelmässigkeiten — gleichförmig an, die bekannte Folge des Angriffs der Glaswände. Im Porzellancylinder — ich will auch gleich hinzufügen, in jedem der gleich construirten Glascylinder — zeigt das gleiche Wasser eine Depression von 1,66 bis 1,17. Man erkennt sofort die von mir natürlich vielfach erprobte Thatsache, *dass das Wasser die Depression nur zeigt, wenn es mit der atmosphärischen Luft in Berührung steht.* Indem ich mir die Besprechung der Depressionserscheinung für später vorbehalte, will ich hier noch erwähnen, dass man vielleicht in einem durch die Verschiedenheit der Versuchsanordnung auftretende Fehler die Ursache des Unterschiedes vermuthen könnte. Ich theile deshalb noch zwei mit Gefäss I angestellte Versuche mit, bei denen dasselbe nicht ganz gefüllt, also noch etwas Luft, etwa einige Cubikcentimeter, mit eingeschlossen war. Dabei bezieht sich die erste Reihe auf Wasser, das direct aus dem Destillirapparat in das Gefäss I floss, während bei der zweiten Wasser aus dem 6 Liter Gefäss verwendet wurde. Letzteres war vorher mit der in demselben eingeschlossenen Luft lange heftig geschüttelt worden, also

das Wasser mit Luft gesättigt. Es wird sich später noch genauer zeigen, dass nichtgeschütteltes Wasser die Depression schwächer, geschütteltes dagegen stärker zeigt. Diesem Verhalten analog weist auch im Gefäss I das zweite Beispiel eine wirkliche, wenn auch verhältnissmässig schwache Depression auf, während dieselbe im ersten Beispiel nur durch zu kleine Δ_h angedeutet wird, da zu beachten ist, dass die Depression durch den entgegengesetzten Einfluss der Glasauflösung überdeckt wird.

Tabelle II. Gefäss I.

Tag	Stunde	Leitungsf.	Temp.	Δ_h	Tag	Stunde	Leitungsf.	Temp.	Δ_h
). Dec.	6h27	1,401	11,51	$+0,0_2 20$	13. Jan.	11h38	1,570	9,90	$-0,0_2 14$
). „	5 43	1,420	10,80	$+0,0_3 1$	14. „	6 23	1,523	9,81	$-0,0_3 4$
l. „	2 33	1,434	11,05	$+0,0_3 1$	15. „	6 0	1,520	9,93	$-0,0_3 3$
2. „	10 40	1,439	11,08	$+0,0_3 6$	16. „	11 52	1,501	9,63	$-0,0_3 3$
3. „	10 12	1,440	10,76	$+0,0_3 5$	17. „	4 6	1,495	9,69	$-0,0_4$
4. „	8 55	1,427	10,23		18. „	11 39	1,500	9,81	$+0,0_4$
					20. „	11 0	1,494	9,65	$+0,0_3 4$
					21. „	11 35	1,503	9,62	$+0,0_3 5$
					23. „	11 30	1,531	9,76	

Bei der weiteren Besprechung werde ich die Resultate mit den offenen Cylindern verwerthen, da hier die Depressionen weit stärker auftreten. Wenn auch Gefäss I qualitativ das gleiche ergibt, so ist es wegen seiner eigenthümlichen Construction — grosse Höhe bei ganz geringem Querschnitt — zur Ausbildung der fraglichen Erscheinung sehr wenig geeignet.

Es war nunmehr weiter zu entscheiden, welchem Einfluss der atmosphärischen Luft die Depressionserscheinungen zuzuschreiben sind. Zu diesem Zwecke stellte ich folgenden Versuch an. Die grosse 6 Liter-Flasche wurde zur Hälfte mit frisch destillirtem Wasser gefüllt und mit *einem völlig dicht schliessenden Glasstöpsel verschlossen.* Es sollte die Veränderung dieses Wassers im Laufe der Zeit untersucht werden. Die einzige, nach unseren bisherigen Vorstellungen mögliche Veränderung kann nur in einer allmählichen Luftabsorption bestehen; um ihren Einfluss zu eliminiren, wurde das verschlossene Gefäss so lange geschüttelt, bis Sättigung

des Wassers anzunehmen war. Von Zeit zu Zeit wurde dem Gefäss eine Probe entnommen und ihr Verhalten in einem der kleinen Porzellan- oder Glascylinder weiter untersucht. In der folgenden Tab. III sind die Resultate zusammengestellt.

Tabelle III.

Benutzter Cylinder	Tag der Füllung	Anfängl. Leitungsf.	Temp.	Minim. d. Leitungsf.	Temp.	Depression
Porzellancyl. I	7. Jan.	1,634	9,79	1,093	9,81	0,541
„ III	7. „	1,656	9,79	1,127	9,87	0,532
Glascylinder II	10. „	1,541	9,62	0,997	9,63	0,544
Porzellancyl. III	16. „	1,525	9,49	1,004	9,61	0,525
Glascylinder II	26. „	1,453	9,59	0,947	9,60	0,506

Man sieht sofort, dass auch im grossen Gefäss die Depression vorhanden ist, allein sie vollzieht sich so langsam, dass erst nach drei Wochen die Leitungsfähigkeit so weit gesunken ist, wie beim Stehen des Wassers in einem kleinen Cylinder nach 24 Stunden (s. Tab. I zweite Hälfte, wo die Zahlen für die zweite der obigen Lösungen ausführlich mitgetheilt ist). Auch nach dreiwöchentlichem Stehen im grossen Gefäss hat jedoch das Wasser die Fähigkeit der Depression nicht verloren, sondern, wie die letzte Zeile beweist, noch fast in voller Kraft beibehalten. Man erkennt also, dass sich auch beim Contact des Wassers mit genügend grossen Mengen atmosphärischer Luft die Ausbildung der Depressionen zum grössten Theil hintanhalten lässt, dass *die atmosphärische Luft also an sich die Depression nicht verursachen kann.*

Auch bei Wasser, das ganz von Luft abgesperrt im Widerstandsgefäss I über eine Woche untersucht wurde, ohne die Depression zu zeigen, trat dieselbe sofort sehr stark auf, wenn es in einen der offenen Cylinder übergegossen wurde.

Der nächste Versuch wird dieses eigenthümliche Verhalten erklären. Zwei gleich grosse, gleich lange zum Aufbewahren von reinem Wasser verwendete Glasgefässe von 6 l Inhalt wurden zur Hälfte mit frisch destillirtem Wasser gefüllt, durch Glasstöpsel geschlossen, stark geschüttelt, damit das Wasser Luft und etwaige Verunreinigungen der

eingeschlossenen Luft aufnehmen kann, und sodann aus jedem Gefäss je eine Probe in zwei kleine Porzellancylinder ausgegossen, welche sodann auf den Verlauf der Depression untersucht wurden. Ich bezeichne die beiden grossen Glasgefässe mit Nr. I und Nr. II, die zugehörigen Porzellancylinder, in denen die entnommenen Proben untersucht wurden, ebenfalls mit I und II. In Tab. IV ist der Verlauf der Δ_h für diese ersten Proben dargestellt. Die anfänglichen Leitungsfähigkeiten sind sehr nahe gleich, also beide Wassermengen fast gleich rein. Beide Sorten zeigen die Depression sehr entschieden, wenn auch nicht gleich. Das Minimum wurde nicht abgewartet, da es mir auf dessen Grösse nicht ankam. Gleich nach der Entnahme der ersten Proben wurde Gefäss II wieder mit dem dicht schliessenden Glasstöpsel, dagegen Gefäss I durch über die Oeffnung gebundenes Fliesspapier geschlossen. Beide Gefässe waren so in gleicher Weise gegen Staub geschützt, dagegen war das letztere mit der äusseren Atmosphäre in freier Verbindung, das erstere, obwohl zur Hälfte mit Luft gefüllt, von der Atmosphäre völlig abgesperrt. Nach achttägigem Stehen wurde den Gefässen eine zweite Probe (s. Tab. IV) entnommen. Im hermetisch geschlossenen Gefäss II hatte sich die Leitungsfähigkeit vollkommen erhalten, das Wasser zeigt auch nach dem Eingiessen in den Porzellancylinder II wieder genau die gleiche Depression wie früher. Im Gefäss I ist inzwischen die Leitungsfähigkeit von 1,04 auf 0,87 gesunken; also stärker wie im kleinen Cylinder (wegen grösseren Schutzes gegen Verunreinigung); von einer zeitlichen Depression ist keine Rede mehr, nach dem Ausgiessen in den kleinen Cylinder steigt die Leitungsfähigkeit sofort. Hier hat sich also die ganze Depression bereits im grossen Gefäss abgespielt. Deutlich zeigt sich, *dass die Depressionen nur eintreten, wenn das frisch destillirte Wasser mit der freien Atmosphäre im Contact ist; dass man sie dagegen so lange hintanhalten kann, als dasselbe entweder ganz von der Luft abgeschlossen ist oder mit einer abgesperrten, gereinigten Luftmenge in Berührung steht.*

Tabelle IV.

Tag	Gefäss I (offen) Porzellancylinder I				Gefäss II (geschlossen) Porzellancylinder II			
	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$
				I. Probe.				
15. Apr.	$3^h 27$	1,043	9,87	−28	$3^h 30$	1,067	9,88	−38
16. „	8 18	0,997	9,85	−10	8 21	1,001	9,82	−22
17. „	11 40	0,968	9,78	− 6	11 44	0,937	9,70	−10
18. „	9 42	0,953	9,80		3 45	0,912	9,80	
				II. Probe.				
23. „	9 45	0,875	9,70	+13	9 49	1,074	9,69	−39
24. „	8 58	0,905	9,70		9 1	0,982	9,70	−26
25. „	—	—	—		9 27	0,920	9,75	

§ 3. Einfluss verschiedener Nebenumstände auf die Grösse der Depression.

Beim Aufsuchen der Gesetze, welche die Depressionen des Wassers hervorrufen, wird man sehr behindert durch das Eingreilen vieler unabsehbarer und uncontrolirbarer Nebenumstände, von denen sich nur wenige klar formuliren lassen. Diese letzteren bespreche ich am besten an der Hand einer der von mir angestellten Versuchsreihen; dieselbe ist in Tabelle V wiedergegeben. Aus einer grösseren frischdestillirten Wassermasse wurden vier Proben entnommen; Porzellancylinder I und Glascylinder II wurden unmittelbar nach Vollendung der Destillation gefüllt; sodann wurde das grosse Gefäss längere Zeit heftig geschüttelt, also mit Luft gesättigt, und hierauf Porzellancylinder III und ein Glasgefäss von 4—5fachem Hohlraum (in der Tab. „grosses Gef.“ genannt) gefüllt. Es ist bedeutend tiefer, als die für gewöhnlich verwandten kleinen Cylinder, bietet also im Verhältniss zur Wassermasse der Luft eine viel geringere Berührungsfläche dar. Am Schluss der Tabelle ist für jedes Gefäss die Gesammtdepression Δ, berechnet für die mittlere Temperatur 10°, angegeben. *Auch in Zukunft sind die am Schluss jeder Tabelle angegebenen Gesammtdepressionen Δ alle auf eine gemeinsame Mitteltemperatur reducirt.*

Tabelle V.

Tag	Porzellancylinder I Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Glascylinder II Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$
19. Dec.	6^h 30	1,250	11,52	−56	6^h 36	1,330	11,53	−71
20. „	5 55	1,093	10,80	−27	5 51	1,138	10,80	−85
21. „	2 49	1,046	11,10	−20	2 45	1,074	11,10	−27
22. „	10 55	1,005	11,07	−10	10 51	1,018	11,08	−14
23. „	10 28	0,972	10,79	− 8	10 24	0,987	10,79	−12
24. „	9 21	0,948	10,23	− 1	9 16	0,943	10,23	− 8
25. „	10 18	0,933	9,80	−12	10 14	0,909	9,80	−15
26. „	9 17	0,897	9,55	+21	9 13	0,867	9,54	+26
27. „	11 31	0,960	9,77	+11	11 27	0,942	9,78	+ 9
28. „	11 19	0,988	9,84	+ 2	11 15	0,966	9,83	− 2
29. „	11 8	0,991	9,80	− 0	11 5	0,961	9,80	− 2
30. „	11 9	0,984	9,62	− 8	11 5	0,950	9,62	− 9
31. „	2 58	0,967	9,77		2 55	0,927	9,73	− 1
2. Jan.	—	—	—	+ 6	3 9	0,910	9,33	+ 9
3. „	—	—	—			—	—	
4. „	2^h 48	1,013	9,48		2 44	0,936	9,50	
	$\Delta = 0{,}28$				$\Delta = 0{,}39$			

Tag	Porzellancylinder III Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Grosses Gefäss Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$
19. Dec.	6^h 40	1,473	11,57	−117	6^h 44	1,504	11,58	−63
20. „	5 47	1,173	10,80	− 54	6 1	1,325	10,80	−56
21. „	2 41	1,070	11,08	− 39	2 37	1,220	11,07	−34
22. „	10 48	0,992	11,08	− 21	10 44	1,152	11,08	−31
23. „	10 20	0,934	10,78	− 9	10 16	1,070	10,78	−20
24. „	9 12	0,898	10,23	− 7	9 7	1,008	10,23	− 5
25. „	10 10	0,869	9,79	− 14	10 6	0,981	9,79	−16
26. „	9 9	0,827	9,51	+ 28	9 5	0,934	9,51	+20
27. „	11 24	0,910	9,78	+ 9	11 20	0,995	9,78	+12
28. „	11 11	0,933	9,83	+ 6	11 8	1,025	9,86	+ 4
29. „	11 2	0,946	9,81	− 2	10 58	1,033	9,81	—
30. „	11 2	0,936	9,61	− 10	—	—	—	—
31. „	2 51	0,912	9,73	− 4	—	—	—	—
2. Jan.	3 6	0,879	9,32	+ 10	—	—	—	—
3. „	4 14	0,912	9,61	+ 16	—	—	—	—
4. „	2 41	0,945	9,51		—	—	—	
	$\Delta = 0{,}57$				$\Delta = 0{,}49$			

An der Hand dieser Tabelle lassen sich die folgenden Thatsachen ersehen, welche ich selbstverständlich noch durch zahlreiche andere Versuchsreihen, vielfach noch mehr in die Augen springende, bestätigt fand. Ich wählte die vorliegende, da in ihr alles Nöthige vereinigt ist.

Zunächst erkennt man den Gang der Depression mit

der Zeit. Wie bei einer Reihe ähnlicher chemischer und physikalischer Vorgänge zeigt die Leitungsfähigheit *zuerst ein starkes Abfallen, das, immer schwächer werdend, ein Minimum erreicht, um dann aus bekannten Gründen wieder langsam in die Höhe zu gehen.* Die gegen den Schluss der Reihe in allen Gefässen gleichzeitig und in gleicher Stärke auftretenden, nochmaligen kleinen Depressionen sind gleichen Ursprungs wie die anfänglichen starken. Sie traten regelmässig nach Vollendung des Hauptvorganges auf, wenn bei ungeheiztem Haus (Sonntags und in der vorliegenden Tabelle am Schluss der Weihnachtsferien) die Temperatur des circulirenden Brunnenwassers während der Nächte stark gefallen war. Auch diese Erscheinung liefert wieder den Beweis, dass die Depression einer Wirkung der ins Wasser eindringenden atmosphärischen Luft zuzuschreiben ist; denn wegen der Zunahme des Absorptionscoëfficienten mit fallender Temperatur muss in diesem Fall aufs neue Luft vom Wasser absorbirt werden.

Vergleicht man die Reihen 1 und 2 (nicht geschütteltes, also nahe luftfreies Wasser) mit Reihe 3 (mit Luft gesättigtes Wasser), so zeigt sich, *dass lufthaltiges Wasser bedeutend grössere Δ aufweist, als luftfreies.*

Stellt man Reihe 1 und 2 einander gegenüber, so zeigt sich, dass auch zwischen ihnen ein merkbarer Unterschied besteht. Die zweite Wassersorte ist, obwohl zu gleicher Zeit demselben grossen Gefäss entnommen, wie die erste, doch bedeutend unreiner (erkenntlich an der höheren anfänglichen Leitungsfähigkeit); es zeigte sich, *dass gewöhnlich, aber nicht immer, das unreinere Wasser die Depression stärker zeigt.*

In Betreff des Einflusses von chemisch genau definirten Verunreinigungen verweise ich auf §§ 5—7.

Reihe 3 und 4 lassen erkennen, wie es ja nach dem Vorausgegangenen zu erwarten steht, dass im grossen Gefäss die Depression sich langsamer ausbildet und daher auch wegen des entgegenstehenden Einflusses der unvermeidlich eindringenden Verunreinigungen geringer ausfallen muss, als im kleinen Cylinder III; daher erhalten wir den Satz: *Die Depression bildet sich umso rascher und stärker aus, je grösser die Contactfläche mit der atmosphärischen Luft im Verhältniss zur Wassermasse ist.*

In allen Fällen bemerkt man ferner, dass die Umkehr in der Leitungsfähigkeit nach Ablauf derselben Zeit eintritt.

§ 4. Einfluss der Temperatur auf die Depression.

Aus später zu erörternden Gründen wählte ich die Versuchstemperatur möglichst tief. Nur um den Einfluss der Temperatur auf unsere Erscheinung zu erkennen, wurden einige Reihen bei der tiefen und parallel damit bei einer höheren Temperatur angestellt. Als letztere wählte ich Zimmertemperatur; das Wassergefäss stand in einem grossen Wasserbad, das die Schwankungen derselben mitmachte; vor jeder Widerstandsbestimmung wurde, um Temperaturcorrectionen auf grössere Intervalle zu vermeiden, durch Zugiessen von Wasser die Temperatur von 14,2° hergestellt. Tab. VI enthält einen solchen Vergleich.

Tabelle VI.

Tag	Porzellancylinder III				Glascylinder I			
	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$
16. Jan.	$2^h 27$	1,525	9,49		—	—	—	
17. „	3 20	1,272	9,70	−105	$11^h 28$	1,730	14,22	
18. „	—	—	—		11 16	1,278	14,14	−188
19. „	2 49	1,071	9,89	− 44	11 13	1,092	14,12	− 77
20. „	10 54	1,030	9,70	− 17	11 6	1,055	14,20	− 17
21. „	11 43	1,004	9,61	− 10	11 29	1,064	14,20	+ 4
22. „	2 13	1,013	9,71	+ 2	2 28	1,113	14,17	+ 19
23. „	11 23	1,008	9,73	− 2	10 24	1,141	14,22	+ 13
	$\Delta_{9,5} = 0,525$				$\Delta_{14,22} = 0,675$			

Was zunächst die Grösse der Depressionen anlangt, so erscheint die bei der tieferen Temperatur (auf genau 9,5° reducirte) viel kleiner, als die bei der höheren. Der Unterschied ist aber nur ein scheinbarer, weil die Depressionen in verschiedenem Maass gemessen sind. Zum directen Vergleich müssen Anfangs- und Schlussleitungsfähigkeit der zweiten Reihe von 14,22° auf 9,5° reducirt werden. Ich habe dies für die zweite Reihe ausgeführt und erhielt $\Delta_{9,5} = 0,526$; die Zahl ist also mit $\Delta_{9,5}$ identisch.

Betreffs der zur Umsetzung erforderlichen Zeit sieht man, dass die einen Tag später eingefüllte zweite Probe nach

drei Tagen das Minimum erreicht hat, während die erste bis zum fünften entschieden fällt und am siebenten noch kein deutliches Steigen erkennen lässt. Es lässt sich somit die Thatsache constatiren: *Die Grösse der Depression ist bei verschiedenen Temperaturen dieselbe; jedoch nimmt die zu ihrer Ausbildung erforderliche Zeit mit steigender Temperatur rasch ab.*

Bei höheren Temperaturen lässt sich dieser Satz nur mit Schwierigkeit bestätigen, da die Verunreinigung des Wassers durch Auflösen der Gefässsubstanz und das damit verbundene Steigen der Leitungsfähigkeit, wodurch die Depression verdeckt wird, mit steigender Temperatur ungemein rasch zunimmt.[1])

§ 5. **Zugabe geringer Mengen von Basen zum reinen Wasser.**

In dieser Richtung machte ich Versuche mit Ammoniak und Kaliumhydroxyd.

Die Zugaben von Ammoniak verschaffte ich mir durch Benutzung einer concentrirten, als chemisch rein aus der Fabrik bezogenen, wässerigen Ammoniaklösung, welche zunächst auf $^1/_{200}$ verdünnt wurde. Mittelst eines Tropfgläschens wurde von letzterer Lösung successive in eine reine Wassermenge von 3 l in Tropfen immer mehr Ammoniak zugesetzt. Nach jedem Zusatz wurde das Gefäss behufs Mischung stark geschüttelt, dann eine Probe in einen der bereit gehaltenen kleinen Cylinder gegossen und sofort der nächste Zusatz gemacht. Die sieben sich so ergebenden Lösungen wurden zusammen in ein grosses Wasserbad mit Brunnenwassercirculation gesetzt und miteinander untersucht. In der Tabelle VII sind die Ergebnisse einer dieser Versuchsreihen niedergelegt. Die neben der Bezeichnung des Gefässes in Klammern stehenden Zahlen geben immer die Zugabe von Ammoniak *zu der eben vorangehenden Lösung.* Alles Weitere ist aus dem Früheren verständlich.

---

1) Pfeiffer, Wied. **31.** p. 836. 1887.



Tabelle I. (Ammoniak.)

Tag	Porz.-Cyl. I (0 Tropfen)				Porz.-Cyl. II (4 Tr.)				Porz.-Cyl III (+4 Tr.)				Porz.-Cyl. IV (+4 Tr.)			
	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$
23. Febr.	$9^h 36$	1,210	9,91		$11^h 22$	1,168	9,77		$4^h 14$	1,179	9,86		$4^h 26$	1,365	9,88	
24. "	9 8	1,038	9,68	−72	9 12	1,023	9,69	−65	9 35	1,093	9,79	−48	10 7	1,300	9,80	−35
25. "	9 56	0,933	9,51	−38	9 59	0,936	9,51	−32	10 2	1,029	9,51	−22	10 6	1,235	9,52	−22
26. "	11 18	0,911	9,86	−13	11 21	0,929	9,88	− 8	11 24	1,022	9,90	− 8	11 27	1,229	9,91	− 8
27. "	11 44	0,898	9,77	− 5	11 47	0,910	9,77	− 6	11 51	1,011	9,77	− 3	11 54	1,220	9,75	− 1
28. "	10 46	0,890	9,72	− 3	10 49	0,894	9,72	− 6	10 52	0,995	9,76	− 7	10 55	1,224	9,78	+ 1
1. März	11 18	0,900	9,64	+ 5	11 15	0,912	9,68	+ 7	11 21	1,025	9,62	+14	11 25	1,224	9,63	+ 2
	$\Delta = 0{,}315$				$\Delta = 0{,}272$				$\Delta = 0{,}181$				$\Delta = 0{,}140$			

Tag	Porz.-Cyl. V (+4 Tr.)				Glascyl. II (+4 Tr.)				Porz.-Cyl. VI (+8 Tr.)			
23. Febr.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24. "	$10^h 42$	1,573	9,81		$10^h 59$	1,888	9,82		$4^h 16$	2,660	9,70	
25. "	10 18	1,487	9,55	−31	10 22	1,845	9,57	−12	9 42	2,665	9,73	+ 2
26. "	11 31	1,497	9,92	− 3	11 35	1,864	9,90	− 0				
27. "	11 58	1,479	9,73	− 4	12 2	1,867	9,72	+ 5				
28. "	10 59	1,474	9,78	− 3	11 3	1,896	9,77	+11				
1. März	11 28	1,467	9,67	− 1								
	9 33	1,482	9,77	+ 5								
	$\Delta = 0{,}100$				$\Delta = 0{,}029$				$\Delta = 0{,}0$			

Ich reihe sofort die Versuche mit Aetzkali an. Ich verschaffte mir eine Lösung von 0,1 Gewichtsprocent und gab hiervon in der vorhin beschriebenen Weise in Tropfen kleine Quantitäten zu einer frisch destillirten Wassermasse von 3 l. Tab. VIII enthält die Resultate.

Tabelle VIII. (Aetzkali.)

Tag	Porz.-Cyl. I (0 Tropf.)				Porz.-Cyl. III (8 Tr.)				Porz.-Cyl. IV (+4 Tr.)			
	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$
4. März	9^h 41	0,928	9,51	−16	11^h 20	0,996	9,61	−18	11^h 25	1,003	9,60	−17
5. „	8 54	0,891	9,47	− 6	8 58	0,953	9,51	− 5	9 9	0,965	9,55	− 3
6. „	11 39	0,881	9,69	− 8	11 32	0,945	9,70	− 4	11 42	0,961	9,69	− 5
7. „	11 5	0,868	9,48	± 0	11 12	0,928	9,48	− 1	11 16	0,943	9,48	+ 1
8. „	2 9	0,869	9,50	+ 2	2 2	0,925	9,48	+ 1	2 45	0,948	9,57	+ 2
9. „	10 10	0,875	9,61		10 4	0,931	9,60		10 —	0,953	9,61	
	$\Delta = 0,060$				$\Delta = 0,066$				$\Delta = 0,056$			

Tag	Porz.-Cyl. V (+8 Tr.)				Glascyl. II (+8 Tr.)			
4. März	3^h 44	1,152	9,52	− 5	3^h 49	1,421	9,54	+ 9
5. „	9 59	1,143	9,52	− 0	10 2	1,437	9,52	+ 8
6. „	11 46	1,148	9,68	+ 1	11 50	1,463	9,68	+ 4
7. „	11 19	1,144	9,49	− 1	11 22	1,464	9,49	− 1
8. „	2 52	1,142	9,50	+ 1	2 56	1,459	9,45	+ 5
9. „	10 14	1,149	9,60		10 18	1,475	9,58	
	$\Delta = 0,009$				$\Delta = 0$			

Vorläufig constatire ich lediglich die aus den beiden letzten Tabellen resultirende Thatsache, dass *mit wachsendem Gehalt an freier Basis (gleichgültig ob starker oder schwacher) die Gesammtdepressionen Δ immer geringer werden und endlich ganz verschwinden.* Man könnte die Frage aufwerfen: Wie verlaufen die Δ, wenn man mit den Zusätzen noch weiter geht, kehren die Depressionen wieder, oder gehen die Zahlen für Δ durch Null und werden später stärker und stärker negativ? Ohne Zahlen anzufügen, will ich bemerken, dass ich mich bis zu beträchtlichen Gehalten an Basis davon überzeugte, dass nur noch Zunahmen der Leitungsfähigkeit auftreten, und dass diese letzteren lediglich den bekanntlich im Lauf der Zeit zum Wasser tretenden Verunreinigungen ihre Entstehung verdanken.

§ 6. Zugabe eines neutralen Salzes.

Ich wählte hierzu aus der Fabrik bezogenes, chemisch reinstes Chlorkalium, stellte davon eine einprocentige Lösung her und setzte hiervon wieder tropfenweise zu einer Wassermenge von 3 l zu. Die Resultate zeigt Tab. IX.

Tabelle IX. (Chlorkalium.)

Tag	Porz.-Cyl. I (0 Tr.)				Porz.-Cyl. II (1 Tr.)				Porz.-Cyl. III (+1 Tr.)			
	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$
11. März	9^h30	1,119	9,83	−40	9^h36	1,550	9,83	−37	11^h21	1,898	9,87	−54
12. "	10 54	1,010	9,63	−35	10 58	1,448	9,65	−40	11 2	1,757	9,67	−28
13. "	11 33	0,931	9,82	−10	11 36	1,357	9,83	−13	11 40	1,697	9,82	−12
15. "	10 43	0,883	9,82	− 2	10 47	1,298	9,83	− 8	10 50	1,640	9,83	− 1
16. "	11 31	0,876	9,71		11 35	1,287	9,75	− 3	11 38	1,632	9,74	+ 3
17. "	—	—	—		10 58	1,270	9,52	+ 5	11 1	1,629	9,55	
18. "	—	—	—		10 5	1,286	9,63		—	—	—	
	$\Delta =$ 0,240				$\Delta =$ 0,267				$\Delta =$ 0,258			
	$\delta = -0{,}007$				$\delta = +0{,}020$				$\delta = +0{,}011$			

Tag	Porz.-Cyl. IV (+1 Tr.)				Porz.-Cyl. V (+1 Tr.)				Glas-Cyl. II (+1 Tr.)			
11. März	11^h25	2,334	9,87	−42	11^h29	2,855	9,87	−39	11^h34	3,335	9,88	−53
12. "	11 5	2,221	9,67	−26	11 8	2,746	9,67	−22	11 12	3,187	9,67	−28
13. "	11 43	2,168	9,82	−13	11 46	2,699	9,78	−12	11 50	3,121	9,71	−11
15. "	10 55	2,109	9,82	− 7	10 58	2,645	9,82	− 8	11 2	3,080	9,83	+ 2
16. "	11 42	2,086	9,73	+ 3	11 45	2,621	9,75	+ 4	2 54	3,089	9,86	+ 0
17. "	11 4	2,083	9,56	—	11 8	2,616	9,57		11 11	3,059	9,57	
18. "	—	—	—		—	—	—		—	—	—	
	$\Delta =$ 0,240				$\Delta =$ 0,225				$\Delta =$ 0,249			
	$\delta = -0{,}007$				$\delta = -0{,}022$				$\delta = +0{,}002$			

Man sieht, dass, *trotz der grossen Verschiedenheit in der Leitungsfähigkeit, die Δ sich merklich auf constanter Höhe halten;* so sind z. B. zufällig das erste und letzte fast völlig gleich. Ihr Mittelwerth $\Delta_0 = 0{,}247$, in der letzten Horizontalreihe sind die Abweichungen δ vom arithmetischen Mittel verzeichnet. Die mittlere Abweichung $\delta_0 = \pm 0{,}011$, oder in Procenten von Δ_0 ausgedrückt etwa $4^1/_2$ Proc.; eine sehr gute Uebereinstimmung in Anbetracht der zu überwindenden Schwierigkeiten.

§ 7. Zugabe von Säuren.

Wie bei den Basen, wählte ich auch hier eine starke Säure, chemisch reine Salzsäure, und eine schwache, Kohlensäure. Concentrirte Salzsäure wurde auf etwa $^1/_{100}$ verdünnt und wieder tropfenweise zugegeben. Die Kohlensäure wurde durch Entwicklung von HCl auf Marmor gewonnen, in zwei

Flaschen mit doppeltkohlensaurem Natron und Wasser gewaschen. Das Ende der Gasleitung bildete eine lange Glasröhre. Um eine relativ messbare Menge CO_2 dem Wasser zuzuführen, wurde das Ende derselben in den Luftraum der grossen Wasserflasche so lange hineingehalten, bis in den Wasserflaschen eine bestimmte Anzahl Kohlensäureblasen aufgestiegen waren (darauf beziehen sich die Gehalte der Tabelle X); dann das Glasrohr rasch entfernt, das Wassergefäss geschlossen und bis zur Absorption der CO_2 durch das Wasser geschüttelt. Bei beiden Reihen (siehe Tab. X) ist wieder eine Wassermenge von 3 l in Anwendung gekommen.

Bei Betrachtung der Tabelle X ergibt sich zunächst, *dass bei beiden Säuren die Werthe für Δ mit steigendem Säuregehalt fortwährend wachsen, dass also genau das Gegentheil erfolgt, wie bei den zwei Basen, dass weiter das neutrale Salz in seinem Verhalten zwischen beiden Körpergruppen in der Mitte steht.*

Vergleicht man nunmehr genauer die Reihe für CO_2, so bemerkt man weiter, dass das kohlensaure Wasser betreffs des Verlaufs der Δ_h sich noch ebenso verhält, wie bei basischer und neutraler Verunreinigung, indem die negativen Werthe rasch abfallen, durch Null hindurchgehen und entschieden positive Beträge annehmen. Anders steht es bei der Salzsäure. Die zwei ersten Reihen der Δ_h thun noch das Gleiche, bei der dritten schwanken sie am Schluss um Null, bei der vierten und noch mehr bei der fünften werden sie überhaupt nicht mehr positiv. Ohne Zahlen anzugeben, bemerke ich, dass dies etwa von der Leitungsfähigkeit drei an der Fall ist. Ich überzeugte mich in einigen Fällen, dass nach vierzehn Tagen das Sinken derselben noch immer gleichmässig stattfindet. Augenscheinlich hat man es bei dieser letzteren Depression nicht mehr mit einer nach einer gewissen Zeit abgeschlossenen Erscheinung zu thun, wie es bisher der Fall war, sondern dieselbe ist auf eine dauernde Ursache zurückzuführen. Der Grund liegt offenbar in der langsamen Auflösung der Gefässsubstanz, wobei neben salzigen auch basische Bestandtheile ins Wasser übergehen, welche sich mit der freien Säure zu schlechter leitenden Salzen verbinden, was sich an der Depression der Leitungsfähigkeit zeigt.

Tabelle X

Tag	Porzellancylinder I				Porzellancylinder II				Porzellancylinder III				Porzellancylinder IV				Glascylinder II				
	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	Stunde	Leitungsf.	Temp.	$\Delta_h \cdot 10^4$	
	Gehalt an $CO_2 = 0$				10 Blasen CO_2				+10 Blasen CO_2				+20 Blasen CO_2				+30 Blasen CO_2				Kohlensäure
29. Jan.	11^h 6	1,102	9,80		11^h39	1,124	9,79		6^h50	1,078	9,70		6^h55	1,105	9,70		6^h45	1,209	9,69		
30. "	10 39	1,022	9,74	−33	10 50	1,039	9,60	−34	11 35	1,004	9,76	−46	11 38	0,997	9,72	−65	11 41	1,083	9,71	−75	
1. Febr.	—	—	—		—	—	—		11 48	0,857	9,77	−61	11 45	0,837	9,80	−67	11 41	0,903	9,82	−77	
2. "	—	—	—		—	—	—		10 9	0,807	9,61	−20	10 5	0,785	9,62	−21	10 1	0,850	9,60	−21	
3. "	—	—	—		—	—	—		10 31	0,776	9,68	−14	10 26	0,764	9,67	−10	10 23	0,817	9,66	−14	
4. "	—	—	—		—	—	—		11 53	0,789	9,65	+6	11 55	0,783	9,73	+7	11 50	0,836	9,55	+9	
5. "	—	—	—		—	—	—		2 53	0,827	9,80	+13	2 56	0,820	9,80	+13	3 —	0,864	9,80	+8	
									$\Delta = 0{,}302$				$\Delta = 0{,}341$				$\Delta = 0{,}392$				
	Gehalt an HCl = 0				2 Tropfen				+2 Tropfen				+6 Tropfen				+4 Tropfen				Salzsäure
2. April	4^h46	1,061	9,58		4^h50	1,516	9,58		4^h53	2,306	9,58		5^h —	6,131	9,59		5^h 4	9,240	9,58		
3. "	11 20	1,001	9,58	−32	11 23	1,419	9,57	−52	11 26	2,180	9,56	−67	11 33	6,016	9,58	−61	11 36	9,044	9,60	−108	
5. "	10 45	0,922	9,63	−17	10 49	1,277	9,62	−30	10 52	2,019	9,60	−35	11 —	5,865	9,59	−32	11 4	8,873	9,60	−37	
6. "	10 50	0,893	9,53	−11	10 54	1,233	9,51	−17	10 57	1,981	9,49	−13	11 3	5,777	9,48	−28	11 6	8,732	9,50	−45	
7. "	8 48	0,884	9,58	−5	8 52	1,208	9,58	−13	8 56	1,938	9,58	−22	9 3	5,771	9,60	−13	9 7	8,683	9,60	−36	
8. "	10 34	0,879	9,60	−2	10 38	1,194	9,60	−6	10 41	1,949	9,61	+4	10 49	5,716	9,59	−21	10 53	8,648	9,58	−11	
9. "	10 39	0,897	9,60	+7	10 42	1,203	9,60	+3	10 46	1,945	9,60	−1	10 52	5,691	9,61	−12	10 55	8,610	9,62	−20	
10. "	10 39	0,905	9,57	+4	10 42	1,199	9,57	−1	10 47	1,931	9,57	−5	10 53	5,674	9,57	−4	10 57	8,541	9,55	−20	
11. "	—	—	—		10 37	1,219	9,62	+7	10 41	1,933	9,60	±0	10 47	5,649	9,59	−12	10 50	8,473	9,58	−31	
12. "	—	—	—		—	—	—		—	—	—		4 18	5,642	9,62	−4	—	—	—		
14. "	—	—	—		—	—	—		—	—	—		9 1	5,581	9,59	−13	—	—	—		
	$\Delta = 0{,}183$				$\Delta = 0{,}323$				$\Delta = 0{,}374$				$\Delta = 0{,}482$				$\Delta = 0{,}767$				

Wie die Ursache, muss natürlich auch die Wirkung eine dauernde sein. Es stimmt damit, dass das Phänomen nur bei der starken und gut leitenden Salzsäure und nicht bei der schwachen und schlecht leitenden Kohlensäure auftritt (siehe über letztern Punkt § 9).

Aus diesen Gründen wurden die Versuche mit HCl am 11. April abgebrochen und bei den letzten Reihen die Δ mit Hülfe der an diesem Tag erreichten Leitungsfähigkeiten berechnet. Natürlich sind die letzten Δ wegen obigen secundären Umstandes zu gross. Der Einfluss dieses letzteren lässt sich aus den noch angefügten zwei Werthen in der vierten Reihe für Δ_h ungefähr taxiren; auch wenn man ihn in Abzug brächte, würde die Reihe für die Δ noch immer steigen, sodass *der Satz allgemein giltig ist, dass bei Zugabe von Säuren unsere Depressionen wachsen.*

Es ist leicht, die Richtigkeit der Erklärung für die dauernde secundäre Depression zu prüfen. Ich habe früher[1]) gezeigt, dass der Angriff der Glaswände durch Wasser mit steigender Temperatur sehr rasch zunimmt. Bei höherer Temperatur muss also die secundäre Depression viel stärker sein. Um die von mir bisher untersuchte primäre ganz zu unterdrücken, wählte ich das Gefäss Nr. 1, von dem ich in § 2 nachwies, dass hier die Erscheinung gar nicht auftritt, wenn dasselbe ganz gefüllt, also die freie atmosphärische Luft ausgeschlossen wird. Geprüft wurde eine Probe der selben Salzsäurelösung, wie in Tab. X in der letzten Reihe. Das Gefäss wurde ganz mit diesem Wasser gefüllt und eine Versuchsreihe bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die folgende Tab. XI. enthält das Resultat.

Tabelle XI.

Tag	4. April	5. Apr.	7. Apr.	9. Apr.	11. Apr.	14. Apr.	18. Apr.	23. Apr.	25. A
Leitungsf.	9,93	8,94	7,97	7,01	6,10	5,65	5,09	5,05	5,0
Temp.	14,70°	15,16°	14,78°	14,68°	16,04°	15,45°	14,48°	14,34°	14,

Man sieht, dass am Anfang die Depression rasch von statten geht, mit zunehmendem Verschwinden der freien

1) Pfeiffer, l. c. p. 836.

Säure immer langsamer wird und bei $\lambda = 5$ etwa aufhört. Hier ist alle Säure in das entsprechende Salz umgewandelt.

§ 8. Zusammenhang zwischen den plötzlichen und zeitlichen Depressionserscheinungen.

Unter den plötzlichen Depressionen verstehe ich die im Abschnitt II erwähnte Erscheinung, dass bei Zugabe von Basis oder Säure zum Wasser die Leitungsfähigkeiten anfänglich kleiner ausfallen, als nach dem Gesetz der Proportionalität zwischen ihrem Wachsthum und dem Gehalt zu erwarten steht. Ich halte es nicht für überflüssig, zu constatiren, dass auch ich diese Depressionen vorfand bei CO_2, HCl, NH_3 und HKO, dagegen nicht beim neutralen Salz KCl, und zwar, weil meines Wissens für so minimale Zusätze die Erscheinung noch nicht constatirt ist. In Fig. 6 habe ich dieses Verhalten graphisch dargestellt; die Abscissen sind die Gehalte, aber in relativem, unter sich verschiedenem Maass, die Ordinaten sind die zugehörigen Leitungsfähigkeiten. Die Curven sind construirt mit Hülfe der ersten Horizontalreihen in den Tabellen VII—X; die Leitungsfähigkeiten sind also gemessen vor dem Eintritt der zeitlichen Depressionen. Während KCl eine Gerade ergibt, geben *alle anderen, also starke Säuren und Basen ebensogut wie schwache*, die nach unten convexen Curven. Diese Thatsachen sind für stärkere Zusätze schon lange bekannt, neu ist meines Wissens nur, *dass auch CO_2 vom Verhalten anderer Säuren keine Ausnahme macht.* Ostwald gibt für die Erscheinung die Erklärung, dass jedes Wasser Ammoniumcarbonat enthält, das bei Zugabe einer Säure (resp. Basis) das entsprechende Salz bildet, während Kohlensäure (resp. Ammoniak) frei wird; dass also an Stelle eines Theils der gut leitenden Säure (resp. Basis) zwei schlechtere Leiter treten, nämlich das Salz einerseits und CO_2 oder NH_3 andererseits. Für die starken Säuren und Basen ist die Erklärung plausibel, für NH_3 und CO_2 dagegen stimmt sie nicht, und ist *die Frage nach der Ursache der plötzlichen Depressionen als offene zu betrachten.*

Es liegt nahe, zwischen diesen plötzlichen und den eben untersuchten zeitlichen Depressionen einen Zusammenhang zu vermuthen. Die ersteren treten nun bei Basen und Säuren

in der gleichen Weise auf; die letzteren dagegen werden stärker beim Zusatz von Säuren, schwächer und schliesslich Null beim Zusatz von Basen. Wegen dieses entgegengesetzten Verhaltens scheint mir ein Zusammenhang beider Erscheinungen nicht zu bestehen, und scheinen die Ursachen verschieden zu sein.

§ 9. Zusammenfassung der Resultate.

Wir haben uns überzeugt, dass die zeitlichen Depressionen nicht auftreten, wenn das Wasser von der atmosphärischen Luft ganz abgesperrt oder mit (etwa durch vorheriges Schütteln des Gefässes) gereinigter Luft in Verbindung ist, dass sie sich sofort zeigte, sobald das Wasser mit der freien Atmosphäre in Berührung kommt (§ 2). Daraus ergibt sich, dass nur Verunreinigungen der Luft zur Erscheinung Veranlassung geben können. Wegen des genau entgegengesetzten Verhaltens bei Zugabe von Säuren und Basen (§§ 5 und 7) denkt man unwillkürlich an eine Verunreinigung von chemisch definirtem Charakter, und zwar würde das Ammoniak der Luft zum Theil die Sache erklären, obwohl dasselbe nur ganz schwach in der Luft vertreten ist, wird es doch bekanntlich von Wasser ungemein stark absorbirt und könnte merkliche Wirkung ausüben. Diese würde darin bestehen, dass es mit vorhandener freier Säure schlechter leitende Salze bildet, also die Leitungsfähigkeit herabdrückt, während es diese Wirkung bei freier Basis nicht ausüben kann. Allein offenbar stimmt diese Erklärung nur für starke Säuren, während auch bei Kohlensäure sich das gleiche Verhalten zeigt. Nun habe ich[1]) früher gezeigt, dass Kohlensäure in Wasser bis zu hohen Gehalten ein ungemein schlechter Leiter ist; sie hat bei gleichem Moleculargehalt eine etwa fünffach geringere Leitungsfähigkeit, als das schlecht leitende Ammoniak. Die durch Eindringen von NH_3 in das kohlensaure Wasser sich bildenden Carbonate müssten viel bessere Leiter sein, und also muss das Gegentheil einer Depression eintreten.

Man muss sich also nach anderen ständigen Verunreinigungen der Luft umsehen, und käme hier zunächst *das Vorhandensein organischer Theilchen* in Betracht.

Die Erscheinung müsste man sich dann nicht als Neu-

1) Pfeiffer, Wied. Ann. 23. p. 625. 1884.



tralisationsphänomen vorstellen; sondern müsste den organischen Theilen folgende Eigenschaften zuschreiben: sie erhöhen durch ihr Eindringen die Leitungsfähigkeit nicht und nehmen leitende Theilchen aus der Flüssigkeit an sich, welche infolge dessen schlechter leitend werden muss. In der That finde ich diese Ansicht bereits einmal ausgesprochen.

Aus einem Citat in Kohlrausch's Abhandlung[1]) entnehme ich, dass Arrhenius, dessen Originalabhandlung mir nicht zugänglich ist, bei seinem allerdings viel unreineren Wasser ebenfalls das allmähliche Sinken der Leitungsfähigkeit beobachtete. Nach längerem Stehen zeigte sich in seinen Gefässen eine Algenvegetation, die ihn veranlasste, der absorbirenden Wirkung derselben auf die electrolytischen Verunreinigungen die Erscheinung zuzuschreiben. Ich besitze Wasser, das seit mehreren Jahren in Glasgefässen aufbewahrt steht, ohne etwas Aehnliches gesehen zu haben. *Immerhin hat die Zuhülfenahme der organischen Substanzen einige Wahrscheinlichkeit für sich.* Merkwürdig bliebe bei dieser Annahme allerdings die Thatsache, dass diese Theilchen nur in saurem Wasser zu wirken vermögen, in basischem dagegen nicht.

Dass mein reinstes Wasser (§§ 2—4) regelmässig die Depression zeigt, lässt sich auf Grund der in § 5 und 7 entwickelten Thatsachen auf den Umstand zurückführen, dass *dasselbe einen Ueberschuss von freier Säure enthält* (wahrscheinlich Kohlensäure).

Dass ferner mit Luft geschütteltes Wasser die Depression stärker zeigt, als luftfreies (§ 3), wird sich ganz analog so erklären lassen, dass beim Schütteln mit Luft auch die immer vorhandene Kohlensäure in das Wasser eindringt, sodass nach § 7 ein grösseres Δ zu erwarten ist.

Auch die im Abschnitt I aus meinen früheren Beobachtungen zusammengestellten Thatsachen lassen sich leicht theils auf die beschriebenen Depressionserscheinungen, theils aber auch auf chemische Umsetzungsphänomene beim Mischen zweier verschiedener Flüssigkeiten zurückführen, welch letztere offenbar durch Einwirkung der beiderseitigen Verunreinigungen aufeinander entstehen können.

München, im April 1889.

1) Kohlrausch, Wied. Ann. **26**. p. 170. 1885.

III. *Ueber die electromotorischen Kräfte von Ketten mit gemischten Salzlösungen; von G. F. Rudolf Blochmann.*

(Hierzu Taf. VII Fig. 5—8.)

Es ist bekannt, dass die nach Angabe von Latimer Clark[1]) zusammengesetzten, als sehr constant sich erweisenden galvanischen Elemente (Quecksilber, Mercurosulfat, Zinksulfat, Zink; $Hg \mid Hg_2SO_4 \mid ZnSO_4 \mid Zn$) durch Erwärmung der ganzen Zelle eine Abnahme ihrer electromotorischen Kraft erfahren, während die nach der Angabe von Helmholtz[2]) zusammengesetzten, ebenfalls constanten Elemente (Quecksilber, Calomel, Zinkchlorid, Zink, $Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid ZnCl_2 \mid Zn$) an ihrer electromotorischen Kraft bei Erwärmung der Zelle zunehmen.

Man kann sich somit leicht eine von der Temperatur unabhängige, constante galvanische Batterie herstellen, indem man eine Anzahl von Clark-Elementen mit einer entsprechenden Anzahl von Helmholtz-Elementen vereinigt, derart, dass die durch Erwärmung hervorgerufene Schwächung der Clark-Elemente durch die gleichzeitige Verstärkung der Helmholtz-Elemente gerade ausgeglichen wird.

Es entstand nun die Frage, ob man nicht auch durch entsprechende Vereinigung der Zwischensubstanzen beider vorgenannter Elemente in einer einzigen Zelle ein von der Temperatur unabhängiges Normalelement herstellen könne.

Der Untersuchung dieser Frage wendete ich mich auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. P. Volkmann im mathematisch-physikalischen Laboratorium der Universität Königsberg zu.

Als Resultat einer grösseren Reihe von Messungen, welche nach der Galvanometermethode ausgeführt wurden, ergab sich im Temperaturintervalle von 20° bis 50° C. die Abnahme der electromotorischen Kraft im Clark-Element:

für 10° Erwärmung zu 0,0030 } der gesammten electro-
„ 1° „ „ $0,0_330$ } mot. K. des Elements
oder $0,0_344$ Volt;[3])

1) Wiedemann, Lehre v. d. Electricität 1. p. 614. 750.

2) Helmholtz, Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge. Wissenschaftl. Abh. 2. p. 963. 1883.

3) Die electromotorische Kraft eines:
Clark-Normalelements beträgt 1,457 Volt (bei 15,5°)
Helmholtz-Normalelements „ ca. 1,06 „

die Zunahme der electromotorischen Kraft im Helmholtz-Element:

für 10° Erwärmung zu 0,0011 } der gesammten electro-
„ 1° „ „ $0,0_{3}11$ } mot. K. des Elements
oder **$0,0_{3}12$ Volt.**

Die Concentration der Flüssigkeiten in den Zellen betrug 13 Proc.

Es wurden nun Mischungselemente hergestellt, in denen auf vier Theile Chloride je ein Theil Sulfate kamen; jedoch unterschieden sich dieselben hinsichtlich der Aenderung ihrer electromotorischen Kraft mit der Temperatur nicht wesentlich von den reinen Chloridelementen.

Auf den Rath des Hrn. G. Wiedemann stellte ich mir sodann die allgemeinere Aufgabe, zu untersuchen, *welchen Veränderungen die electromotorische Kraft von galvanischen Elementen mit zwei verschiedenen Metallelectroden unterworfen ist, deren Zwischensubstanzen aus einem Gemische von je zwei Salzlösungen mit gleicher (und zwar der betreffenden Electrode entsprechender) Basis, aber verschiedener Säure bestehen.*

Die Untersuchung wurde im physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Als Electroden wurden Kupfer und Zink, als Zwischensubstanzen die Sulfate, Chloride, Nitrate und Acetate dieser Metalle in Lösung von Wasser verwendet.

Die Messung der electromotorischen Kräfte geschah mittels des Hankel'schen Goldblattelectrometers. Die Theorie dieses Electrometers, dessen Bau und die Ausführung der Messungen mit demselben sind von Hankel genau beschrieben.[1]) Bei meinen Versuchen versah ich noch die vorn an demselben angebrachte Glasplatte innen mit einem Stanniolüberzug,

---

Von Alder Wright ist der Temperaturcoëfficient beim Clark-Element zu $0,0_{3}41$ Volt berechnet worden (cf. Phil. Mag. (5) **16.** p. 25); von v. Helmholtz derjenige bei seinem Elemente zu $0,0_{3}2$ der gesammten (1,043 Volt betragenden) electromot. K. der Zelle (cf. Wiedemann, L. v. d. Electricität **2.** p. 980).

1) Hankel, Ber. d. math.-phys. Classe d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. 1850. p. 71 ff.; sowie „Electrische Untersuchungen": Abh. I. p. 392; XIV. p. 206 u. XVII; vgl. auch Wiedemann, L. v. d. Electricität **1.** p. 187.

welcher nur gerade gegenüber der Einmündung des Mikroskops eine kleine Fläche unbedeckt liess.

Zur Ladung der Electrometerplatten benutzte ich Helmholtz-Elemente, da die in denselben verwendete Lösung von Zinkchlorid nicht auskrystallisirt, wie die Zinkvitriollösung in Clark-Elementen. Die angewandte Säule von 100 Elementen blieb nahezu unverändert während der durch mehrere Monate sich hinziehenden Beobachtungen. Zur genauen Abgleichung der Hälften der Ladungsbatterie wurde an den beiden Enden der Helmholtz'schen Säule noch eine Anzahl auf Paraffin- und Harzböden aufgestellter Hankel'scher Zink-Wasser-Kupfer-Elemente verwendet.

In der Ableitung der Mitte der Kette nach der Erde brachte ich einen Stromunterbrecher an und öffnete denselben vor jedem Eingriff meiner Hand an irgend eine Stelle der Kette. Ein Stromschalter gestattete sowohl die Ladung, d. h. die Pole in den Platten des Electrometers, zu vertauschen, als auch diese unter sich und zugleich mit der Erde zu verbinden. Derselbe besteht aus einem Paraffinblock mit acht Quecksilbernäpfchen; dle beiden zu der gewöhnlichen Form der Commutatoren hinzugetretenen Näpfchen sind unter sich verbunden; der Schaltbügel hat jederseits vier Zinken. Zwischen der auf ihre electromotorische Kraft zu untersuchenden Zelle und dem Electrometer befand sich ein gewöhnlicher Stromschalter, welcher ermöglichte, bald den positiven, bald den negativen Pol des zu messenden Elements mit dem Goldblatt des Electrometers in Verbindung zu setzen, während der entgegengesetzte Pol jeweilig nach der Erde abgeleitet ward.

Bei den Messungen verfuhr ich folgendermassen.

Zunächst prüfte ich, indem ich das Goldblatt durch das Einlegen eines einfachen Kupferbügels im erstbeschriebenen Stromschalter direct mit der Erde verband, ob die Ladungsbatterie auch richtig in der Mitte nach der Erde abgeleitet sei; ich wiederholte diese Prüfung mehrmals während des Verlaufs der Messungen, sowie am Schlusse derselben. Sodann mass ich die electromotorischen Kräfte jeder der zu untersuchenden Zellen durch acht Ablesungen, welche ich durch geeignete Aufeinanderfolge der Schaltbügellagen in den beiden Strom-

schaltern möglichst schnell hintereinander ausführte. Dabei liess ich die Ausschläge des Goldblatts stets abwechselnd nach verschiedenen Seiten erfolgen: der Abstand zweier Einstellungen desselben bot das Maass für die Grössen der gesuchten electromotorischen Kräfte.

Bei der Ablesung der Einstellungen des Goldblatts längs der im Mikroskope angebrachten hunderttheiligen Mikrometerscala konnte ich noch Viertel eines Scalentheiles mit hinreichender Genauigkeit abschätzen.

Bei meinen Messungen entsprach die electromotorische Kraft von 1 Volt im Mittel einem Ausschlage von etwa 31 Scalentheilen. Demnach wies jede einzelne Ablesung höchstens einen Fehler von 0,25/31 = 0,008 Volt auf.

Zur Prüfung des Instruments auf die Proportionalität der Ausschläge des Goldblatts mit der demselben mitgetheilten electrischen Ladung verwendete ich fünf ganz gleichartig nach der Angabe von Latimer Clark zusammengesetzte Normalelemente, welche auch später als Vergleichselemente bei der Messung der electromotorischen Kräfte der zu untersuchenden Zellen dienten.[1])

Die Messungen an dem verwendeten Instrumente ergaben, dass bis zu 50 Scalentheilen Ausschlag die Proportionalität der Ausschläge mit der electromotorischen Kraft der untersuchten Elemente vollständig gewahrt blieb. Ausschläge über mehr als 50 Scalentheile kamen aber nicht in Betracht.

---

1) Die Clark-Elemente besitzen bei constanter Temperatur immer eine gleich grosse electromotorische Kraft, deren Grösse auf 1,457 Volt bestimmt ist (vgl. Wiedemann, L. v. d. Electricität 1. p. 614. 750 und Nachträge zu 1. p. 750).

Die von mir zusammengestellten fünf Elemente erwiesen sich, mit dem Electrometer gemessen, als vollkommen gleich stark: so wurden z. B. bei einer Messung am 15. Mai 1888 folgende Ausschläge erhalten:

				Mittel
Für Normalelement A:	86,63	86,38	86,50	86,50
„ „ B:	86,75	86,75	86,25	86,58
„ „ Γ:	86,25	86,75	86,63	86,54

Ausserdem verglich ich meine Elemente mit anderen derartigen Elementen mittels der Galvanometermethode und fand sie auch mit jenen bis auf ein Tausendstel der electromotorischen Kraft genau übereinstimmend.

Die Versuchselemente besassen folgende Gestalt:

In Cylindergläsern von 68 mm lichtem Durchmesser und 85 mm lichter Höhe stehen zunächst (nicht amalgamirte) Zinkcylinder von 50 mm Durchmesser, 60 mm Höhe und 2 mm Blechstärke und in der Mitte, von diesen durch poröse Thonzellen (von 40 mm lichter Weite und 70 mm Höhe) getrennt, Kupfercylinder von 25 mm Durchmesser, 60 mm Höhe und $^1/_2$ mm Blechstärke. Als Leitungsstücke sind an die Kupfer- und Zinkcylinder an emporragenden Streifen in genügender Höhe Kupferdrähte von $1^1/_2$ mm Durchmesser angelöthet.

Die Lösungen der angewandten Salze enthielten stets auf ein Molecül wasserfreies Salz eine bestimmte Anzahl von Molecülen Wasser. Für Elemente, in denen Sulfate, Chloride und Nitrate von Zink und Kupfer untereinander gemischt wurden, nahm ich das Lösungsverhältniss 1 : 50, bei den Elementen jedoch, in denen diese Salze mit Acetaten in Mischung traten, nahm ich (der geringen Löslichkeit des Kupferacetats wegen) das Lösungsverhältniss 1 : 250.

Bei den Versuchen wurden zunächst je 40 ccm der Zinksalzlösungen in die Gläser und je 40 ccm der Kupfersalzlösungen in die gut ausgewässerten Thonzellen gegossen und die einzelnen Elemente erst unmittelbar vor der ersten Messung der electromotorischen Kraft bei jedem einzelnen zusammengestellt.

Die Beobachtungen fanden insgesammt bei wenig veränderter Zimmertemperatur von ca. 20° C. statt.

Um einen geeigneten Zeitpunkt auszumitteln, bei welchem die electromotorischen Kräfte der verschiedenen Combinationen untereinander verglichen werden sollten, untersuchte ich verschiedene Elemente eine längere Zeit hindurch nach deren Zusammensetzung. Es ergab sich, dass sich unmittelbar nach der Zusammensetzung die electromotorische Kraft der Zelle noch ziemlich stark veränderte und später nach etwa 30 Minuten namentlich bei den Nitratelementen beständig abnahm, was sich auch fernerhin bei den Messungen bestätigte. — Zum Belege lasse ich hier einige Beobachtungsreihen folgen, um daran die Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft ein und derselben Zelle zu verschiedenen Zeiten nach deren Zusammensetzung zu veranschaulichen. Die Electrometerausschläge sind in Hundertel-Scalentheilen angegeben; ein Normal-Clark-

Element zeigte dabei bezw. Ausschläge von 43—48 Scalentheilen.

Reine Sulfate. Lösungsverh. 1 : 50.

Anfangs	3633	3467	3346	3344	3244	3525
Nach 10 Minuten	3713	3446	3433	3388	3294	3506
„ 20 „	3704	3446	3446	3394	3356	3506
„ 30 „	3700	3417	3467	3388	3363	3506
„ 40 „	3683	3471				

Reine Chloride. Lösungsverh. 1 : 50.

Anfangs	3500	3567	3483	3467	3250	3131
Nach 10 Minuten	3638	3546	3550	3483	3350	3233
„ 20 „	3688	3546	3592	3479	3350	3294
„ 30 „	3628	3533	3596	3467	3350	3306
„ 40 „	3617	3546	3571	3467		

Reine Nitrate. Lösungsverh. 1 : 50.

Anfangs	2808	2863	2429	2454	2546	2400
Nach 10 Minuten	2750	2817	2404	2475	2421	2388
„ 20 „	2783	2663	2421	2404	2421	2356
„ 30 „	2746	2546	2367	2396	2396	2300
„ 40 „	2675	2450	2388	2379		

Mischungen von 1 Sulf. : 1 Nit.

Anfangs	3000	2819	2636
Nach 10 Minuten	2992	2788	2631
„ 20 „	2950	2713	2638
„ 30 „	2938	2700	2575

Mischungen von

	3 Sulf. : 1 Nit.		1 Sulf. : 3 Nit.		
Anfangs	3033	3054	2921	2956	2938
Nach 10 Minuten	3021	3037	2783	2813	2888
„ 20 „	2988	3010	2658	2719	2789
„ 30 „	2913	2987	2625	2675	2713

Mischungen von

	1 Chlor : 1 Nit.			3 Chlor : 1 Nit.		
Anfangs	2963	2763	2963	3088	2981	2831
Nach 10 Minuten	2958	2888	2956	3067	3044	2931
„ 20 „	2946	2863	2944	3058	3056	2981
„ 30 „	2950	2856	2981	3033	3038	2969

Reine Acetate. Lösungsverh. 1 : 250.

Anfangs	3313	3180	3225
Nach 10 Minuten	3444	3306	3356
„ 20 „	3481	3306	3369
„ 30 „	3531	3294	3388

Mischungen von Lösungsverh. 1 : 250.

	3 Acet. : 1 Nit.			1 Acet. : 1 Nit.		
Anfangs	2394	2475	2844	2800	2738	2631
Nach 10 Minuten	2663	2700	2831	2675	2669	2706
„ 20 „	2700	2738	2844	2644	2700	2769
„ 30 „	2706	2731	2825	2625	2688	2763

Zur Vergleichung der electromotorischen Kräfte der verschiedenen Zellen untereinander wählte ich das Mittel aus der zweiten und dritten Ablesung. Die Resultate beziehen sich somit auf die 15 Minuten nach der Zusammensetzung der Zellen vorhandene Stärke der electromotorischen Kraft.

Für jede Sorte von Elementen, in denen nur Salze ein und derselben Säure verwendet wurden, sowie für jede Gruppe von Mischungen, benutzte ich besondere und immer dieselben Gefässe und Metallcylinder. Nach Beendigung einer jeden Versuchsreihe wurden die Gefässe ausgewaschen und die Metallcylinder geputzt und abgetrocknet. Die Thonzellen wurden eine jede in dem zugehörigen Glase unter Wasser von einer Versuchsreihe zur anderen aufbewahrt.

Resultate.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate, welche aus den Messungen der electromotorischen Kräfte der untersuchten einfachen und Mischungselemente erhalten wurden, in Millivolt berechnet, zusammengestellt.

Die Messungen fanden in den Monaten Juni, Juli und August 1888 statt.

A. Salzlösungen im Verhältniss von 1 : 50 Molecülen.

Nitrate:

855 881 862 863 894 851 Mittel: 867 Millivolt

Chloride:

1091 1104 1098 1092 1091 1085 Mittel: 1094 Millivolt

Sulfate:

1115 1108 1095 1106 1113 1090 1100 Mittel: 1104 Millivolt

Mischungen zwischen Nitraten und Sulfaten.

	19 N : 1 S	9 N : 1 S	5 N : 1 S	3 N : 1 S	2 N : 1 S	1 N : 1 S
	836	816	859	854	847	850
	841	841	831	871	852	859
	—	824	865	830	852	873
Mittel:	838	827	852	852	850	861 Millivolt

	1 N : 2 S	1 N : 4 S	1 N : 5 S	1 N : 7 S	1 N : 19 S
	869	869	903	899	921
	864	888	867	914	907
	878	—	870	870	936
Mittel:	870	879	880	894	921 Millivolt

Mischungen zwischen Nitraten und Chloriden.

	19 N : 1 Ch	9 N : 1 Ch	5 N : 1 Ch	2 N : 1 Ch	1 N : 1 Ch	3 N : 5 Ch	1 N : 2 Ch
	798	845	854	882	897	892	892
	791	827	847	853	885	907	893
	—	—	—	871	893	892	911
	—	—	—	873	—	—	—
Mittel:	795	836	851	870	892	897	899 Millivolt

	1 N : 3 Ch	1 N : 4 Ch	1 N : 5 Ch	1 N : 7 Ch	1 N : 9 Ch	1 N : 19 Ch
	935	934	970	967	959	989
	932	937	928	953	977	1011
	894	—	954	—	—	1014
	—	—	933	—	—	—
	—	—	930	—	—	—
Mittel:	920	936	943	960	968	1005 Millivolt

Sehr kleine Mengen Chloride vermindern schon die electromotorische Kraft der Nitratelemente ganz erheblich: bei der Hinzufügung von einer ganz geringen Spur von Chloriden zu einem Nitratelement ergab sich die electromotorische Kraft von 774 Millivolt.

Mischungen zwischen Sulfaten und Chloriden.

19 S : 1 Ch	7 S : 1 Ch	3 S : 1 Ch	1 S : 1 Ch	1 S : 3 Ch	1 S : 7 Ch	1 S : 19 Ch
1095	1082	1098	1102	1097	1085	1086
		1088				
	Mittel:	1093 Millivolt				

B. Salzlösungen im Verhältniss von 1 : 250 Molecülen.

	Acetate:	Chloride:		Nitrate:		Sulfate:
	1137	993		732		1104
	1123	965		762		1100
	1126	989		735	Mittel:	1102 Millivolt
Mittel:	1129	982 Millivolt		730		
			Mittel:	740 Millivolt		

Mischungen zwischen Acetaten und Sulfaten.

	19Ac:1S	7Ac:1S	3Ac:1S	1Ac:1S	1Ac:3S	1Ac:7S	1Ac:19S
	1135	1164	1151	1154	1145	1136	1099
	—	1130	1126	1119	1105	1088	1089
	—	1117	—	—	—	—	—
Mittel:	1135	1137	1138	1137	1125	1112	1094 Milliv.

Mischungen zwischen Acetaten und Chloriden.

	19Ac:1Ch	7Ac:1Ch	3Ac:1Ch	1Ac:1Ch	1Ac:3Ch
	1047	1074	1062	1048	1025
	1078	1068	—	1031	1005
Mittel:	1063	1071	1062	1040	1015 Millivolt

	1Ac:7Ch	1Ac:19Ch
	972	980
	1030	—
Mittel:	1001	980 Millivolt

Mischungen zwischen Acetaten und Nitraten.

	19Ac:1N	7Ac:1N	3Ac:1N	5Ac:3N	1Ac:1N	3Ac:5N
	962	954	952	900	899	792
	900	920	878	883	904	849
	—	—	884	—	897	—
Mittel:	931	937	905	892	900	820 Millivolt

	1Ac:3N	1Ac:7N	1Ac:19N
	810	816	811
	771	846	813
Mittel:	790	831	812 Millivolt

Der Verlauf der Aenderung der electromotorischen Kraft mit der fortschreitenden Veränderung des Mischungsverhältnisses der beiden jeweilig angewandten Salzarten wird durch die beigegebenen Curven Taf. VII Fig. 5—6 veranschaulicht. In denselben sind als Ordinaten die Grössen der electromotorischen Kräfte in Volt aufgetragen. Die Abscissen sind derart gebildet, dass an den beiden Enden die electromotorischen

Kräfte der Elemente stehen, in denen nur Salze ein und derselben Säure verwendet wurden, während auf der dazwischen liegenden Strecke die electromotorischen Kräfte der Mischungselemente vertheilt sind entsprechend dem Mischungsverhältniss der beiden componirenden Salzarten.

Die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen von den durch die Curven gegebenen Werthen liegen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Dieselben sind wohl wesentlich bedingt durch die nicht genau controlirbaren Veränderungen der Elemente: ungleich schnelles Zusammentreten der Lösungen in den Thonzellen, Aenderungen der Oberflächen der Electroden. Sie betragen höchstens

bei	den	Acetat-Elementen		8	Millivolt,
„	„	Chlorid-	„	10	„
„	„	Sulfat-	„	14	„
„	„	Nitrat-	„	27	„

Bei Mischungselementen erreichen dieselben noch höhere Werthe: sie steigen bei Elementen mit Mischungen

aus	Chloriden und Sulfaten	auf	12	Millivolt,
„	Nitraten und Sulfaten	„	22	„
„	Acetaten und Sulfaten	„	25	„
„	Nitraten und Chloriden	„	28	„
„	Acetaten und Chloriden	„	32	„
„	Acetaten und Nitraten	„	55	„.

Der Anblick der Curven lehrt, dass bei den aus Sulfaten und Chloriden, sowie aus Sulfaten und Acetaten und (abgesehen von der Senkung bei geringer Beimengung von Chloriden) auch bei den aus Chloriden und Acetaten gemischten Elementen nahezu die dem Verhältniss der angewendeten Salzmengen entsprechenden Mittelwerthe der electromotorischen Kräfte der Einzelelemente auftreten.

Die Abweichungen von der geraden Linie hängen von den Stoffen der angewandten Zwischensubstanzen und von dem gegenseitigen Mengenverhältniss derselben ab. Meist sind sie negativ, nur bei den Mischungen zwischen Nitraten und Acetaten sind sie bei stärkerem Ueberwiegen der Nitrate positiv gefunden worden. Sie wuchsen stark an bei geringen Zusätzen von Nitraten

in allen betr. Mischungselementen und erreichten den grössten Werth von 180 Millivolt oder etwa 16% der gemessenen electromotorischen Kraft bei den Mischungen zwischen Nitraten und Sulfaten (im Verhältniss 1:7) und denen zwischen Nitraten und Acetaten (im Verhältniss 1:19). Alle Elemente, in welchen Chloride vorhanden waren, zeigten auf der Oberfläche des Wassers nach längerem Stehen ein irisirendes Häutchen; auch bemerkte ich, dass sich in solchen Elementen, wie Braun[1] ebenfalls angibt, das Kupfer mit einer Schicht von Kupferchlorür überzieht.

Eine Aenderung der Temperatur in den Zellen nach dem Zusammengiessen der verschiedenen Salzlösungen liess sich, wie sich aus mehrfachen Versuchen ergab, mit dem Thermometer in keinem Falle bemerken. Sie ist also jedesfalls sehr gering. Auch Paalzow[2]), welcher den Zusammenhang zwischen der electromotorischen Kraft galvanischer Zellen und der bei der Vermischung der betr. Flüssigkeiten auftretenden Wärme untersuchte, fand ebenso, dass beim Vermischen von Zinkacetat und Zinksulfat keine Temperaturveränderung wahrzunehmen ist. Damit stimmt gut überein, dass gerade bei der Combination von Sulfaten und Acetaten eine wesentliche Abweichung der betreffenden Curve von der geraden Verbindungslinie der Endwerthe nicht beobachtet wurde.

Es ist hienach zu vermuthen, dass diejenigen Salze, welche in den Mischungselementen nicht die mittlere electromotorische Kraft ergeben, chemisch auf einander einwirken. Freilich lassen sich diese Processe selbst noch nicht übersehen. Sie könnten etwa mit den partiellen Dissociationen der Salze in den wässerigen Lösungen zusammenhängen, die bei den Mischungselementen zu weiteren gegenseitigen Einwirkungen Veranlassung geben könnten.

Dass in der That derartige Vorgänge, welche in dem Verhältniss der Salze zu ihrem Lösungswasser beruhen, hier eine Rolle mitspielen, erscheint mir sicher und geht schon daraus hervor, dass die electromotorischen Kräfte von einfachen galvanischen Ketten mit Salzen nur ein und derselben

1) Braun, Wiedemann, L. v. d. Electricität II S. 883.
2) Paalzow, Pogg. Ann., Jubelband. p. 647. 1874.

Säure bei verschiedenen Concentrationen der Salzlösungen Veränderungen aufweisen. Diese Thatsache, an vielen Elementen von verschiedenen Seiten beobachtet[1]), geht auch aus meinen Untersuchungen hervor.

Es betrug:

	in dem Lösungsverhältniss	
	1:50	1:250
die electromotorische Kraft	Millivolt	
der reinen Sulfatelemente	1104	1102
„ „ Chloridelemente	1094	982
„ „ Nitratelemente	867	740

Man erkennt daraus, dass die Chlorid- und die Nitratelemente bei Anwendung stärker verdünnter Salzlösungen geringere electromotorische Kräfte zeigen, während die Sulfatelemente auch bei verschiedener Concentration die gleiche electromotorische Kraft haben. Denn die gefundene Abweichung von 2 Millivolt liegt noch innerhalb der für reine Sulfatelemente im Maximum 2,3 Millivolt betragenden Versuchsfehler.

Auch Alder Wright[2]) giebt an, dass in der Daniellkette (entsprechend meinen Sulfatelementen) die electromotorische Kraft nahezu unverändert bleibt bei verschiedener, aber (wie es auch bei allen meinen Versuchen der Fall war) immer gleichmässig veränderter Concentration der beiden Salzlösungen. Er führt auch an, dass meinen Nitratelementen analog zusammengesetzte Zellen mit fortschreitender Verdünnung der Lösungen in ihrer electromotorischen Kraft abnehmen. Meinen Chloridelementen entsprechende Zellen hat er nur bei einer Concentration untersucht.

Am Schlusse des Berichtes dieser Untersuchungen fühle ich mich verpflichtet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Volkmann und Herrn Geheimrath Wiedemann meinen ergebensten Dank auszudrücken.

1) Svanberg, Pogg. Ann. 73. p. 290. 1847. J. Regnauld, Ann. de chim. et de phys. 44. p. 453. 1855. Streintz, Carl's Rep. d. Phys. 15. p. 6. 1879. Baumgartner, ebenda 15. p. 105. 1879. Fromme, Wied. Ann. 18. p 326. 1879. Braun, Wied. Ann. 16. p. 561. 1882. 17. p. 593. 1882. Alder Wright, Phil. Mag. (5) 17. p 282. 1884. 19. p. 209. 1885.

2) Alder Wright, a. a. O.

IV. *Grundzüge einer einheitlichen Theorie der Electricitätsleitung; von W. Giese.*

---

1) Durch Versuche über das Leitungsvermögen der Flammengase bin ich zu der Ansicht geführt worden, dass die Electricität in diesem Falle, wie in dem der Electrolyte, an Ionen gebunden sei,[1]) mit denen sie wandere.

Später hat A. Schuster[2]) ähnliche Ansichten über die Leitung in Geissler'schen Röhren ausgesprochen, Arrhenius[3]) endlich führt die bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auftretende Leitung auf Ionen zurück. Beide haben, wie es scheint, meine Arbeit nicht gekannt. Neuerdings haben auch Elster und Geitel[4]) sich dieser Anschauungsweise angeschlossen. Gegen die Darstellung, welche diese Herren von der Entwickelung der in Rede stehenden Vorstellungen geben, muss ich Einspruch erheben. Sie sagen, dass diese Auffassung in präciser Form zuerst von A. Schuster bekannt gemacht sei, und erwähnen meine Arbeit erst an dritter Stelle. Dem gegenüber glaube ich darauf hinweisen zu dürfen, dass meine Arbeit zwei Jahre vor jener von Schuster erschienen ist, und dass es in ihr an der oben angeführten Stelle heisst:

„Man nimmt für sie (die Electrolyte) an, dass es einzelne, schon vor Eintritt des electrischen Vorganges im Electrolyten vorhandene Atome oder Atomgruppen, welche für sich keine geschlossenen Molecüle bilden, die sogenannten Ionen seien, welche den Vorgang der Stromleitung vermitteln, indem sie sich in Richtung der Kraftlinien fortbewegen und dabei electrische Ladungen mit sich führen. Im engsten[5]) Anschluss an diese Vorstellung soll angenommen werden, dass auch in den Gasen das Leitungsvermögen an das Vorhandensein von Ionen in dem soeben definirten Sinne gebunden sei."

---

1) Giese, Wied. Ann. 17. p. 538. 1882.
2) Schuster, Proc. Roy. Soc. 37. p. 317. 1884.
3) Arrhenius, Wied. Ann. 32. 565 1887; 33. p. 638. 1888.
4) Elster u. Geitel, Wien. Ber. 97. Abth. II. p. 1255. 1888.
5) Durch einen Druckfehler steht an der citirten Stelle „ersten".

Dagegen vertreten andere Physiker die Anschauung, dass die Leitung in Gasen, wenigstens sofern sie nicht disruptiv ist, auf Convection der Electricität durch geladene Molecüle beruhe.

Es ist der Zweck der folgenden Abhandlung, auf einige Punkte hinzuweisen, die für die streitige Frage von Bedeutung sind. Zunächst werde ich zeigen, dass zur Fortführung einer gegebenen Electricitätsmenge durch geladene Molecüle eine Stoffmenge in Bewegung gesetzt werden müsste, die viel tausendmal grösser ist als die, welche bewegt werden muss, wenn die Uebertragung durch Ionen erfolgt. Ich werde dann kurz die Hauptgründe zusammenstellen, welche dagegen sprechen, dass das Molecül, zunächst im gasförmigen Zustande, überhaupt electrisirbar sei, und endlich zeigen, dass auch das Leitungsvermögen der Metalle sehr wohl ohne Leitung durch Molecüle denkbar sei, dass man von den Erscheinungen der Contactelectricität, des Peltier'schen Phänomens und der Polarisation sehr ungezwungen Rechenschaft geben kann, wenn man auch in den Metallen nur das Ion als Träger freier Electricität annimmt.

Es erschien geboten, auch die Metalle in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, weil erst hierdurch die allgemeine Zulässigkeit der Behauptung, dass das Molecül schlechterdings nicht leitend und nicht electrisirbar sei, erwiesen werden konnte. Bedürfen wir des Molecüls nicht, um das Leitungsvermögen der Metalle zu erklären, können wir auch in ihnen die Electricität durch das Ion getragen denken, so erscheint dadurch auch die Annahme, dass in den Gasen die Electricitätsleitung an das Vorhandensein von Ionen gebunden ist, in dem Maasse wahrscheinlicher, als wir dadurch den Ausblick auf eine einheitliche Theorie der Electricitätsleitung gewinnen.

Ursprünglich waren diese Betrachtungen bestimmt, die Einleitung zu einer neuen experimentellen Arbeit über die Flammengase zu bilden. Sie wuchsen aber über diesen Rahmen hinaus, und so schicke ich sie jener Arbeit als selbstständige Abhandlung voraus.

I. Grösse der molecularen Ladungen in den Ionen.

2) Aus unserer Kenntniss von der Dicke electrischer Grenzschichten lässt sich in Verbindung mit dem, was wir über die Grösse der Molecüle wissen, der Satz ableiten, dass die Electricitätsmengen, welche die Ionen mit sich führen, mindestens 1700 mal so gross sind, wie diejenigen, welche dieselbe Stoffmenge als Ladung aufnehmen könnte, wenn sie von einem Conductor, der von atmosphärischer Luft umgeben und auf das äusserste geladen ist, abgeschleudert würde, nachdem sie dessen Potential angenommen hätte.

Ich werde im Folgenden die den Ionen von ihrer Bildung aus dem Molecül her anhaftenden Ladungen als moleculare bezeichnen im Gegensatz zu den mechanischen, die kleinen Stoffmengen etwa durch Leitung in der eben beschriebenen Weise mitgetheilt werden könnten.

3) Um meine Behauptung zu begründen, stelle ich zunächst zusammen, was über electrische Grenzschichten ermittelt ist. Aus den Versuchen von F. Kohlrausch[1]) über die electromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Platinplatten ergibt sich die Dicke d der electrischen Doppelschicht an der Grenze von Platin und Wasser zu $d = 3{,}43 \,.\, 10^{-9}$ cm. Aus ähnlichen Versuchen leitet Oberbeck[2]) für:

Nickel	$d = 1{,}04 \,.\, 10^{-7}$ cm,
Aluminium	$0{,}67 \,.\, 10^{-7}$ „
Gold	$0{,}55 \,.\, 10^{-8}$ „
Silber	$1{,}85 \,.\, 10^{-9}$ „

ab. Beide Beobachter bestimmten die electromotorische Kraft der Polarisation und die auf den Electroden abgeschiedenen Electricitätsmengen, welche nöthig waren, um die electromotorischen Kräfte zu erzeugen. Daraus sind dann die angeführten Grössen d berechnet als Abstand zweier der Grenzfläche von Metall und Flüssigkeit paralleler Ebenen, in denen die Electricitäten der Doppelschicht angehäuft gedacht werden.

---

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **148.** p. 152. 1873.
2) Oberbeck, Wied. Ann. **21.** p. 158. 1884.

4) In Wirklichkeit aber werden die Electricitäten der Doppelschicht nicht auf zwei mathematischen Ebenen angesammelt sein, sondern sich in einer sehr dünnen Schicht von der Dicke ε der Grenzfläche auf beiden Seiten anlagern, wobei die auf die Raumeinheit bezogene Dichtigkeit ϱ der Electricität Function der nach dem Inneren des Körpers gerichteten Normalen x ist. Für unseren Zweck ist es nöthig, eine Vorstellung über die räumliche Dichtigkeit ϱ an der Grenzfläche zu bilden, und dazu sollen die folgenden Betrachtungen dienen.

Es sei $2E$ die Potentialdifferenz der beiden in Berührung befindlichen Körper, σ die durch Versuch ermittelte, auf die Flächeneinheit bezogene Electricitätsmenge, welche auf jeder Seite der Grenzfläche angelagert werden muss, um jene Potentialdifferenz zu erzeugen, es muss also:

$$\int_0^{\varepsilon} \varrho\, d x = \sigma$$

sein. Ich nehme nun an, dass ϱ auf beiden Seiten für gleiche x gleiche Werthe, nur von entgegengesetztem Vorzeichen besitze, d. h. dass die beiden Grenzschichten symmetrisch zur Grenzfläche liegen. In der letzteren habe das Potential V den Werth Null.

Wenn innerhalb der Grenzschichten noch die Anwendung der Gleichung $\Delta V = -4\pi\varrho$ erlaubt ist, so ergibt deren Integration nach x:

$$\frac{dV}{dx} = -4\pi\left\{\int_0^x \varrho\, d x - \int_0^{\varepsilon} \varrho\, d x\right\} = -4\pi\left\{\int_0^x \varrho\, d x - \sigma\right\}.^{1)}$$

Weiter folgt:

$$V = -4\pi\left\{\int_0^x\int_0^x \varrho\, dx\, dx - \sigma x\right\}.$$

Die Integrationsconstanten sind hierbei so bestimmt, dass V für $x = 0$ und dV/dx für $x = \varepsilon$ verschwindet. Für $x = \varepsilon$

1) Beiläufig ergibt sich aus dieser Formel, dass das Potentialgefälle in der Grenzfläche selbst ($x = 0$) stets gleich $4\pi\sigma$, also von der räumlichen Vertheilung der Electricität innerhalb der Grenzschichten unabhängig ist.

muss ferner $V = E$ werden, und aus dieser Gleichung lässt sich dann endlich ε, die Dicke der Grenzschicht berechnen, wenn E und σ durch die Beobachtung ermittelt sind, und ϱ als Function von x bekannt ist. Da uns in letzterem Punkte unsere Erfahrung noch im Stiche lässt, so müssen wir uns mit willkürlichen Annahmen helfen.

a. Wenn die gesammte Electricität in einer der Grenzfläche parallelen Ebene vereinigt ist, so wird:

$$\varepsilon = \frac{E}{4\pi\sigma}.$$

Die oben angeführten Grössen d sind unter dieser Annahme berechnet und entsprechen 2ε.

b. Wenn die Electricität in der Grenzschicht mit constanter Dichte vertheilt, also $\varrho = \sigma/\varepsilon$ ist, so wird:

$$\varepsilon = \frac{E}{2\pi\sigma} = d.$$

c. Setzt man:

$$\varrho = -\frac{\sigma}{\varepsilon}(l x - l \varepsilon),$$

d. h. nimmt man an, dass die Dichtigkeit an der Grenzfläche logarithmisch unendlich gross werde, so kommt:

$$\varepsilon = \frac{E}{\pi \, . \, \sigma} = 2d.$$

In diesem Falle ist die Dichtigkeit der Electricität in der Nähe der Grenzfläche grösser, als in der Tiefe der Grenzschicht. Die mittlere Dichtigkeit von der Oberfläche bis zur Tiefe x ist:

$$\frac{1}{x}\int_0^x \varrho \, dx = \frac{\sigma}{\varepsilon}\left[l\left(\frac{\varepsilon}{x}\right) + 1\right].$$

Für $x = 0{,}01\,\varepsilon$, d. h. für das äusserste Hundertstel der Grenzschicht ergiebt dies als mittlere räumliche Dichtigkeit $5{,}61 \, . \, \sigma/\varepsilon$.

5) Weiteren Anhalt über die Dicke der in Metallen sich ausbildenden Grenzschichten bieten die Untersuchungen von Oberbeck[1]) über die electromotorischen Kräfte dünner Schichten. Danach muss auf Platin eine Schicht von mindestens $2{,}55 \, . \, 10^{-7}$ cm Zink oder $1{,}73 \, . \, 10^{-7}$ cm Cadmium oder

1) Oberbeck, Wied. Ann. 31. p. 337. 1887.

$0{,}71 \, . \, 10^{-7}$ cm Kupfer niedergeschlagen werden, damit die Platinplatte sich electromotorisch wie eine dicke Platte von dem gefällten Metall verhalte. Electrisch sind diese Versuche so zu interpretiren: In dem dünnen Metallüberzuge bilden sich zwei Grenzschichten aus, die eine gegen das Platin, die andere gegen die Flüssigkeit hin, in welche die Platte eintaucht. Sobald beide Schichten Platz haben, sich in dem Metallüberzuge auszubreiten, ohne sich gegenseitig zu stören, wirkt er wie eine beliebig dicke Platte desselben Metalles. Die von Oberbeck ermittelten Zahlen ergeben also die doppelte Dicke der electrischen Grenzschicht. Demnach hätten wir für:

Zink	$\varepsilon = 1{,}27 \, . \, 10^{-7}$ cm,
Cadmium	$0{,}86 \, . \, 10^{-7}$ „
Kupfer	$0{,}35 \, . \, 10^{-7}$ „ .

6) Ueber diejenige Dichtigkeit, welche auf von Luft umgebenen Conductoren hergestellt sein muss, damit eine Entladung durch den Funken eintritt, liegen ausführliche Beobachtungen von Baille[1]) vor. Stellte er einander zwei ebene Platten gegenüber, von denen die eine geladen, die andere zur Erde abgeleitet wurde, so konnte bei 0,0015 cm Abstand der Platten von einander die Dichtigkeit bis auf 75,4 gesteigert werden, ehe Funkenbildung eintrat. Wurden die Platten von einander entfernt, so sank die erforderliche Dichtigkeit und erreichte bei Entfernungen über 7 mm einen constanten Werth von 8,41 im Mittel.

Wurde von zwei coaxialen Cylindern von 1,25 cm und 3,00 cm Durchmesser der innere geladen, der äussere abgeleitet, so war die zur Funkenbildung erforderliche Dichtigkeit auf dem inneren Cylinder 10,99.

Hier wie überall im Folgenden sind Electricitätsmengen und Potentiale, soweit nicht das Gegentheil bemerkt ist, in electrostatischen cm-g-Einheiten ausgedrückt.

Für den Fall also, dass ein Conductor von Luft umgeben ist und ihm nicht in gar zu geringer Entfernung ein anderer Conductor gegenüber steht, ist die grösste von Baille gefundene Dichtigkeit 11, und diese werde ich der

---

1) Baille, Ann. de chim. et de phys. (5) **25.** p. 486. 1882.

weiteren Rechnung als die äusserste unter den angegebenen Umständen erreichbare zu Grunde legen.

7) Ich nehme nun an, dass sich diese Grenzschicht von 11 Einheiten auf den Quadratcentimeter in derselben Dicke ausbilde, wie in den oben betrachteten Doppelschichten, denn die Versuche von Kohlrausch[1]) und Oberbeck[2]) zeigen übereinstimmend, dass für schwache Polarisationen die Capacitäten von electrolytischen Zellen constant werden, dass also die Dicke der Schichten von der Dichtigkeit der Electricität in ihnen unabhängig ist. Ferner möge die Electricität innerhalb der Grenzschicht nach dem oben erörterten logarithmischen Gesetz vertheilt sein, weil dies unmittelbar an der Oberfläche die grössten Dichtigkeiten gibt. Für die Ladung der von der Oberfläche abgeschleuderten Theilchen will ich weiter annehmen, dass sie Electricität von derjenigen räumlichen Dichtigkeit:

$$\varrho = 5{,}61 \cdot \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

mit sich führen, die im Mittel für das äusserste Hundertstel der Grenzschicht gilt. Dann sind die in der folgenden Tafel unter G aufgeführten Metallmengen nöthig, um $3 . 10^9$ Electricitätseinheiten aufzunehmen, während bei molecularer Ladung, wie sie die Metalle führen, wenn sie als Ionen wandern, nur die unter g erforderlichen Mengen dazu nöthig wären.[3]) ε bedeutet die Gesammtdicke der logarithmischen Grenzschicht.

	ε	G	g	$G:g$
Ag	$3{,}70 . 10^{-9}$ cm	$1{,}87 . 10^3$ mg	1,118 mg	$1{,}67 . 10^3$
Pt	6,86	7,16	0,512	14,0
Au	11,0	10,3	680	15,1
Cu	35,0	14,4	328	43,9
Cd	86	36,4	580	62,8
Zn	127	44,4	338	131
Al	134	16,9	0946	179
Ni	208	89,9	305	295

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 153.

2) Oberbeck, l. c. p. 151 ff. Nur Palladium macht eine Ausnahme, wohl infolge seines hohen Absorptionsvermögens für Wasserstoff.

3) Die zur Berechnung der Tafel erforderlichen specifischen Gewichte und das electrochemische Aequivalent des Silbers sind aus Kohlrausch's Prakt. Phys. 6. Aufl. entnommen, die electrolytischen Aequivalentgewichte aus Wied. El. 2. p. 483.

Wir sehen also, dass selbst im günstigsten Falle, beim Silber, zur mechanischen Fortführung der Electricität rund 1700 mal so viel Metall erforderlich ist, als zur electrolytischen, im Mittel für alle betrachteten Metalle aber 93000 mal so viel.

Die Rechnung ist dabei in jeder Beziehung so geführt, dass die zur mechanischen Fortführung erforderliche Metallmenge möglichst klein gefunden wird. Wollte man die äusserste Grenzschicht, aus der die Theilchen abgeschleudert werden, noch dünner nehmen, so könnte man ja kleinere Metallmengen herausrechnen. Wir sind aber nicht mehr berechtigt, die Theilbarkeit der Materie beliebig gross vorauszusetzen, da die Folgerungen aus der kinetischen Gastheorie zeigen, dass die Durchmesser der Molecüle zwischen 10^{-8} und 10^{-7} cm liegen. Es sind also die oben zu Grunde gelegten Oberflächenschichten, deren stärkste $2{,}08 . 10^{-9}$ cm Dicke hat, schon dünner gewählt, als die Erfahrung eigentlich gestattet. Beim Silber müsste man mehr als 200 solcher Schichten aufeinander packen, damit ein Molecül darin Platz hätte, und selbst die ganze Dicke der Grenzschicht bei logarithmischer Vertheilung ($\varepsilon = 3{,}7 . 10^{-9}$) wäre noch nicht einmal hinreichend, einem Molecül Platz zu gewähren.

8) Ich hielt es für sachgemäss, die Grösse der erreichbaren mechanischen Ladungen aus unserer Kenntniss über electrische Grenzschichten abzuleiten. Zieht man es vor, die Anschauung, dass die Electricität sich an der Oberfläche der Körper in unendlich dünner Schicht anhäufe, starr festzuhalten, trotzdem sie nur noch als eine Annäherung gelten kann, so kommt man übrigens zu ganz ähnlichen Resultaten, wenn man nur die Theilbarkeit der Materie nicht grösser annimmt, als die kinetische Gastheorie erlaubt. Setzen wir den Durchmesser eines Silbermolecüls gleich 10^{-8} cm, so ist das aller Wahrscheinlichkeit nach viel zu niedrig gegriffen. Dann würden wir uns die kleinsten Theile, welche von einem geladenen silbernen Conductor abgeschleudert werden könnten, etwa als kleine Silberkügelchen von dem angegebenen Durchmesser vorstellen können. Die mittlere Dichtigkeit auf ihrer Oberfläche würde nach ihrem Abreissen vom Con-

ductor $\pi^2/6$ mal so gross sein, als auf diesem,[1]) d. h. gleich 18,1, und eine einfache Rechnung zeigt, dass dann 2770 mg erforderlich sein würden, um die Electricitätsmenge fortzuführen, die bei molecularer Ladung an 1,118 mg gebunden ist.

Wir kommen also sogar zu noch grösseren Silbermengen wie vorher, und können, wenn wir von den Metallen auf andere Körper schliessen, das Ergebniss dieser Betrachtungen dahin zusammenfassen, dass die moleculare Ladung der Ionen mindestens 1700 mal, sehr wahrscheinlich über 20000 mal so gross ist, als die Ladung, welche derselben Stoffmenge im äussersten Falle durch Leitung mitgetheilt werden kann.

II. Wird die Electricität in leitenden Gasen durch die Molecüle oder durch Ionen fortgeführt?

9) Die im vorigen Abschnitt gewonnene Erkenntniss, dass die molecularen Ladungen viel tausend mal grösser sind, als die stärksten mechanischen, spricht sehr gewichtig für die Annahme, dass auch bei der Leitung durch Gase Ionen Träger der Electricität sind.

Die Ansicht, dass die Leitung der Gase auf Convection durch die Molecüle beruht, scheint sehr weit verbreitet zu sein. Ich führe als eine der neuesten Kundgebungen in diesem Sinne die Aeusserungen an, welche Hr. E. Wiedemann[2]) in einer Darlegung seiner theoretischen Anschauungen über electrische Entladungen in Gasen und Flammen gethan hat. Für jede Art von Leitung, die nicht disruptiver Natur ist, nimmt er die Molecüle[3]) und Staubtheilchen als Träger convectiver Entladungen in Anspruch. Auch in der Flamme beruht nach ihm die Leitung bei niedrigen Potentialdifferenzen der Electroden auf Fortführung der Electricität durch die den Electroden benachbarten Gasschichten, d. h. schliesslich durch die Molecüle.

10) Nach Hrn. Wiedemann's Ansicht sollen alle bisherigen Erfahrungen für seine Auffassung und gegen die

1) S. z. B. Beer, Einleitung in die Electrostatik u. Electrodynamik p. 85. 1865.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 35. p. 255. 1888.

3) E. Wiedemann, l. c. p. 258. 259. 260. 262.

Fortführung der Electricität durch Ionen sprechen. Ich bin ganz entgegengesetzter Meinung, denn ich kenne nicht einen einzigen Fall, in welchem die Fortführung gerade durch Molecüle erwiesen wäre, wohl aber eine Reihe von Erwägungen und Thatsachen, die sehr entschieden dagegen sprechen, dass das Molecül überhaupt electrisirbar sei.

Die Luft sammt dem in ihr gelösten Wasserdampf ist der beste Isolator, den wir kennen. Wenn aber die Luft- oder Wassermolecüle electrisirbar sind, wie kann die Luft isoliren, da doch ungezählte Molecüle in jeder Secunde gegen jeden Quadratmillimeter des Conductors prallen. Die Annahme einer verdichteten Oberflächenschicht, in der die geladenen Molecüle zurückgehalten werden könnten, macht die Sache nicht besser, denn dann müsste sich die Electricität ja wieder an der Aussenfläche dieser Schicht befinden, wo der Austritt schon geladener und der Eintritt noch ungeladener Molecüle ununterbrochen stattfinden würde. Die Gase müssten, wenn die Molecüle electrisirbar wären, die Electricität zum mindesten so gut wie die Wärme leiten.

11) Weiter: Wenn ein Wasserdampfmolecül wie ein kleiner leitender Körper wirkt, Electricität aufnehmen und abgeben kann, wie ist es zu erklären, dass das destillirte Wasser so ungeheure Widerstände bietet, warum beruht in wässriger Lösung das Leitungsvermögen lediglich auf den Ionen der gelösten Salze oder Säuren, wie geht es zu, dass von allen Versuchen, eine metallische Leitung des Wassers nachzuweisen[1]), keiner zu einem stichhaltigen Ergebniss geführt hat? Mit einem Wort, wie kommt es, dass das Wasserdampfmolecül im flüssigen Zustande so ganz seine Rolle als Leiter einbüsst?

12) Und endlich: Wie will man es erklären, dass das Gemisch von angeblich electrisirbaren kleinen Körperchen, das wir atmosphärische Luft nennen, sich nach den Erfahrungen von Nahrwold[2]) mit Hülfe der von einer Spitze ausströmenden Electricität nicht laden lässt?

---

1) G. Wiedemann, Electricität. 2. p. 485. 1883.

2) Nahrwold, Wied. Ann. 5. p. 460. 1878.

Alle die angedeuteten Schwierigkeiten weisen darauf hin, dass das Molecül keine grosse Neigung haben dürfte, sich wie eine Hollundermarkkugel zur Entladung electrisirter Conductoren benutzen zu lassen.

13) Ueberblicken wir nun die ganze Reihe jener Fälle, in denen Electricitätsleitung durch die Gase festgestellt ist, die Entladung durch Spitzen oder in Funken, durch Flammen und glühende Körper, jene in Geissler'schen Röhren und endlich als jüngsten die durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht vermittelte, so kommen sie alle unter Bedingungen zu Stande, unter denen wir heftige moleculare Bewegungen anzunehmen berechtigt sind, sodass die Zertrümmerung einzelner Molecüle, d. h. die Entstehung von Ionen sehr wohl eintreten kann. Auch Hr. E. Wiedemann nimmt ja in seiner Erklärung für den Einfluss der ultravioletten Strahlen[1]) Schwingungen der Molecüle von ungewöhnlicher Grösse an.

Die Ursache jener lebhaften Molecularbewegungen, denen die Ionen ihre Entstehung verdanken, ist in den angeführten Fällen sehr verschieden: Bei Flammen, glühenden Körpern, ultraviolettem Licht, ist die Ursache nicht electrischen Ursprungs, die Ionen werden erzeugt, gleichviel ob sie Gelegenheit finden, Electricität zu leiten, oder nicht. Bei Entladungen durch Spitzen, im Funken oder in Geissler'schen Röhren, sind es starke electrische Spannungen, welche die Molecüle zertrümmern und dadurch den Weg zum Abfluss der Electricität bahnen. Dieser Unterschied in der Entstehungsweise des Leitungsvermögens schliesst aber nicht aus, dass schliesslich die Leitung in allen Fällen durch dieselben Träger vermittelt wird, nämlich durch die Ionen, wie es Schuster[2]) für Geissler'sche Röhren, Arrhenius[3]) für die Leitung bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht angenommen hat.

14) Das sind ungefähr die Gründe, welche ohnehin gegen die Uebertragung der Electricität durch die Molecüle und für die durch Ionen sprechen. Und zu alledem kommt nun noch, dass das Molecül, wenn es dennoch gegen alle Wahrscheinlichkeit leiten sollte, ein unendlich schwerfälliges

1) E. Wiedemann, l. c. p. 259.
2) Schuster, Wied. Ann. **24.** p. 74. 1885.
3) Arrhenius, Wied. Ann. **32.** p. 565. 1887; **33.** p. 638. 1888.

Beförderungsmittel sein würde, bei dem besten Falls etwa 20000 mal soviel Masse bewegt werden müsste, wie beim Ion, wenn die gleiche electrische Wirkung erzielt werden sollte.

Das Ergebniss all dieser Betrachtungen kommt also darauf hinaus, dass das Molecül in Gasen und Flüssigkeiten nach allen bisherigen Erfahrungen wahrscheinlich nicht electrisirbar ist, dass die Annahme der Uebertragung durch Ionen in allen Fällen zulässig und für die Leitung in den Gasen und Electrolyten ausreichend ist. Ich werde im weiteren Verlaufe der Abhandlung zeigen, dass sich auch das Leitungsvermögen der Metalle ohne leitende Molecüle denken lässt.

III. Die Entladung der Ionen erfolgt nur im Molecularverbande.

15) Um die Darstellung zu vereinfachen, fasse ich zunächst in einigen kurzen Sätzen zusammen, welche Anschauungen über die Natur der Ionen und des Molecüls der weiteren Entwickelung zu Grunde gelegt werden sollen.

Die Ionen existiren in dem Molecül bereits vor dessen Spaltung mit den ihnen zukommenden Ladungen, die für äquivalente Ionen dem absoluten Betrage nach gleich sind und nur dem Vorzeichen nach verschieden sein können. Die beiden ein Molecül bildenden Ionen haben gleich grosse Ladungen von entgegengesetztem Vorzeichen, das Molecül ist also unelectrisch. Dieser electrische Gegensatz der in einem Molecül verbundenen Ionen ist eine jedem Molecül, z. B. auch dem Wasserstoffmolecül, zukommende Eigenschaft, und die durch ihn bedingte wechselseitige Anziehung der in dem Molecül vereinigten Theile ist eine wesentliche, wenn nicht die einzige Ursache seines Bestehens. Die dem Ion innerhalb des Molecüls und nach seiner Abspaltung aus diesem zukommende Ladung ist der absoluten Grösse nach unveränderlich, kann aber das Vorzeichen wechseln. Dieser Vorzeichenwechsel ist nur in molecularer Berührung mit einem entgegengesetzt geladenen Ion durch Austausch der Ladungen möglich. Auf diesem Austausch der Ladungen und auf Wanderung der Ionen beruhen alle bekannten Formen der Electricitätsleitung. Das Molecül ist also nicht electrisirbar.

16) Es ist zunächst zu erwähnen, dass die Ansicht, ein Ion könne seine Ladung nur unter Aufnahme einer gleich grossen von entgegengesetztem Vorzeichen abgeben, bereits von Hrn. Hr. v. Helmholtz[1]) ausgesprochen worden ist. Er sagt:

„Damit sich eine Anzahl positiver Ionen electrisch neutral und chemisch unverbunden ausscheide, muss die Hälfte davon ihre Aequivalente $+E$ abgeben und dafür die entsprechenden $-E$ aufnehmen. Dieser Vorgang ist mit grossem Arbeitsaufwand verbunden und constituirt die definitive Trennung der vorher bestandenen chemischen Verbindung."

Dieselbe Ansicht spricht er noch bestimmter in einer späteren Abhandlung[2]) aus, in der es weiter heisst:

„Faraday's Gesetz zwingt dabei zu der Annahme, dass jede Valenzstelle jedes Elements immer mit einem ganzen Aequivalent, sei es positiver, sei es negativer Electricität geladen sei, und dass die Grösse dieser electrischen Aequivalente ebenso unabhängig von dem Stoffe ist, mit dem sie sich verbinden, wie die Atomgewichte der einzelnen chemischen Elemente unabhängig sind von den Verbindungen, die sie eingehen, gerade so, als wäre die Electricität selbst in Atome getheilt."

Implicite liegt hierin zugleich die Vorstellung, dass sich das neutrale Wasserstoffmolecül aus Anion und Kation nach der Formel:

$$(H_+ H_-)$$

zusammensetze.

17) Ich will zunächst zeigen, in welcher Weise man sich Rechenschaft davon geben kann, dass von zwei H_+-Ionen das eine seine Ladung wechselt. Niemand hat, soviel ich weiss, bis jetzt daran Anstoss genommen, sich in der Doppelschicht, die ausgebildet wird, wenn Platin durch Wasserstoff polarisirt wird, die positive Electricität auf der Seite des Wassers durch H_+ getragen zu denken. Nehmen wir nun an, dass die negative Electricität im Platin negative Platin-Ionen, Pt_-, zu Trägern habe. Zwischen den in der Doppelschicht gegeneinander gelagerten Pt_- und H_+ sind Zusam-

1) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 11. p. 749. 1880.

2) H. v. Helmholtz, Berl. Sitzungsber. 1883. p. 651.

menstösse unvermeidlich, bei denen sie auch in so enge Berührung miteinander kommen können, wie innerhalb des Molecüls. Ob das so gebildete Molecül bestehen bleibt oder sofort wieder zerfällt, ist vorläufig gleichgültig, hier genügt es, dass es einen Augenblick bestanden hat und damit Gelegenheit zum Austausch der Ladungen zwischen Pt_- und H_+ vorhanden war. Wir sehen also, wie sich hier durch die Reaction:

$$Pt_- H_+ = Pt_+ H_-$$ [1]

der Uebergang von Electricität aus dem Wasser ins Platin vollzieht. Zerfällt das gebildete Grenzmolecül wieder, so tritt das gebildete H_- ins Wasser zurück, wo es sich sehr bald zum neutralen Wasserstoffmolecül $(H_+ H_-)$ vervollständigen wird.

18) Die Vorstellung, dass auch in den Metallen Ionen existiren könnten, ist, wie ich glaube, neu. Das Vorhandensein von Ionen gilt für eine specifische Eigenschaft der Electrolyte.[2] Ist schon die Annahme, dass die Leitung in den Gasen durch Ionen vermittelt werde, auf lebhaften Widerspruch gestossen, so ist dies für die Voraussetzung, es könnten in den Metallen Ionen vorkommen, wohl noch in höherem Grade zu erwarten. Ich werde versuchen, einen

---

1) Ich bezeichne in den Formeln durch das Einschliessen der Symbole von zwei Ionen in eine Klammer das aus ihnen gebildete Molecül, z. B. $(H_+ Cl_-)$ = Salzsäuremolecül. Fehlt die Klammer, so heisst das, dass der Molecularverband aufgehoben ist, die Ionen gesondert bestehen. Die Formel oben bedeutet also, dass sich die Ionen nach Austausch ihrer Ladungen wieder getrennt haben, während z. B. $Pt_- H_+ = (Pt_- H_+)$ die Bildung eines bleibenden Molecüls aus den Ionen bedeuten würde. Hier, wie überall im Folgenden, sehe ich von der Mehrwerthigkeit der Atome ab, spreche also von einwerthigen Pt-, Cu-, Zn-Ionen, weil dies die Darstellung vereinfacht, und die Berücksichtigung der Mehrwerthigkeit wesentlich neue Gesichtspunkte doch nicht ergeben würde.

2) Daher bezeichnet auch Hr. Arrhenius die Leitung in Gasen, sofern sie durch Ionen vermittelt wird, als electrolytische. Dieser Ausdruck erscheint mir nicht glücklich gewählt, ich habe ihn deshalb in meiner Arbeit vom Jahre 1882 vermieden. Er erregt die Vorstellung, dass an der Kathode etwas anderes als an der Anode abgeschieden werden sollte, während die Ionen durch nichts als durch das Vorzeichen ihrer Ladung unterschieden zu sein brauchen, und nach ihrer Entladung an beiden Stellen Molecüle der gleichen Art bilden können.

Theil der Bedenken, welche gegen diese Anschauung erhoben werden könnten, von vornherein zu beseitigen.

19) Zunächst werde ich zeigen, dass diejenigen Metallmassen, welche nach meiner Annahme nöthig sind, um als Ionen der in den Grenzschichten angehäuften Electricität als Träger zu dienen, in Schichten von der Dicke, wie sie durch Versuche bestimmt worden ist, wirklich Platz haben.

Nach dem, was § 7 über die relativen Werthe molecularer und mechanischer Ladungen festgestellt worden ist, versteht es sich von selbst, dass bei jenen Grenzschichten, welche sich auf geladenen Conductoren in Luft ausbilden können, die erforderlichen Ionen überreichlich Platz haben würden. Sie würden in der That ein ganz verschwindendes Gemengtheil der Grenzschicht bilden.

20) Bedenklicher erscheint die Sache für Doppelschichten an der Grenze heterogener Körper, da hier viel grössere Dichtigkeiten erreicht werden. Ich habe deshalb für alle in den §§ 3 und 5 aufgeführten Metalle aus den dort gegebenen Schichtdicken die Electricitätsmengen berechnet, welche in der Grenzschicht angehäuft sein müssten, um zwischen dem Metall und dem ihm anliegenden Körper die Potentialdifferenz von einem Daniell hervorzubringen. Daraus habe ich dann das Gewicht der für den Quadratcentimeter erforderlichen Ionen berechnet und dies mit dem der ganzen Grenzschicht verglichen, alles unter der Voraussetzung, dass die räumliche Dichtigkeit der Electricität innerhalb der Grenzschicht constant sei (s. § 4b). Die Ergebnisse der Rechnung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in der ε die Schichtdicke, σ die Dichtigkeit der electrischen Grenzschicht, J das Gewicht der erforderlichen Ionen und S jenes der Grenzschicht für den Quadratcentimeter bedeutet.

	ε	σ	J	S
Ag	$1{,}85 \cdot 10^{-9}$ cm	$161 \quad . 10^{3}$	$601 \quad . 10^{-7}$ mg	$192 \cdot 10^{-7}$ mg
Pt	3,43	86,9	148	737
Au	5,5	54,2	122	1060
Cu	35	8,55	9,32	2970
Al	67	4,45	1,40	1740
Cd	86	3,47	6,70	7480
Ni	104	2,87	2,90	9260
Zn	127	2,35	2,63	9140

Wie man sieht, ist die Masse der zur Herstellung der electrischen Grenzschicht erforderlichen Ionen in allen Fällen, mit einziger Ausnahme des Silbers, erheblich geringer als die in der Grenzschicht überhaupt vorhandene Metallmasse, in der Hälfte aller Fälle, bei Ni, Al, Zn und Cd beträgt sie noch nicht den tausendsten Theil davon.

21) Allein beim Silber ergibt sich die Masse der Ionen grösser als die der Grenzschicht überhaupt. Wenn die der Rechnung zu Grunde gelegte Dicke der Doppelschicht wirklich für eine Potentialdifferenz von 1 Daniell zwischen Silber und Flüssigkeit gefunden worden wäre, so liesse sich daraus ein ernster Einwand gegen die aufgestellte Hypothese herleiten. Diese electromotorische Kraft wurde aber bei Oberbeck's[1]) Versuchen lange nicht erreicht. Er experimentirte mit Silberplatten, die in Lösungen von K_2SO_4, KCl, KBr, KJ standen, und die höchste erreichte Polarisation ist je nach dem angewendeten Electrolyten verschieden. Berechnet man mit den wirklich erreichten electromotorischen Kräften, indem man sie zu gleichen Theilen auf die beiden Electroden vertheilt denkt, die Schichtdicke und daraus die Metallmasse, in der die Grenzschicht liegt, so erhält man die folgende Tabelle, in der P die electromotorische Kraft der Polarisation bedeutet, E die halbe Potentialdifferenz zwischen Metall und Flüssigkeit, ε die Dicke, S das Gewicht der Grenzschicht.

	P	E	ε	S
für K_2SO_4	0,447 Dan.	$0,411 \,.\, 10^{3}$	$4,16 \,.\, 10^{-9}$ cm	$433 \,.\, 10^{-7}$ mg
KCl	0,137	0,127	1,27	132
KBr	0,125	0,116	1,16	121
KJ	0,105	0,098	0,98	102

Die angeführten Polarisationen erreichte Oberbeck durch Abscheidung von $53 \,.\, 10^{-8}$ electrischen mm-mg-Einheiten electromagnetischen Maasses auf den Quadratmillimeter, was $\sigma = 1,59 \,.\, 10^4$ in unseren Einheiten geben würde. Die äquivalente Masse von Silberionen wiegt $59,3 \,.\, 10^{-7}$ mg, und diese würde nach den vorstehend angeführten Zahlen in der Grenzschicht selbst im ungünstigsten Falle noch ungefähr zweimal Platz haben.

1) Oberbeck, Wied. Ann. 21. p. 150. 1884.

Wir sehen also, dass nach dieser Richtung hin die Annahme, dass die Electricität auch in den Grenzschichten der Metalle Ionen zu Trägern habe, durchaus mit den Thatsachen vereinbar ist.

IV. Mechanismus der Electricitätsleitung in den Metallen.

22) Ich muss nun weiter, um meine Hypothese annehmbar zu machen, zeigen, auf welche Weise die Ionen in die Grenzschicht gelangen können, mit anderen Worten, wie der Vorgang der Electricitätsleitung in Metallen denkbar ist, wenn auch hier die Electricität an das Ion gebunden, das Molecül aber so gut wie in den Gasen und Flüssigkeiten nichtleitend ist.

Wir haben uns das Metall aus einzelnen Molecülen bestehend zu denken, welche, der Temperatur entsprechend, mehr oder weniger lebhafte Schwingungen um eine Mittellage ausführen, an die sie im übrigen gebunden sind. Auch die Drehbarkeit der Molecüle um ihre Mittelpunkte haben wir uns als eine sehr beschränkte vorzustellen. Gemäss § 15 bestehen diese Molecüle aus je zwei entgegengesetzt geladenen Bestandtheilen, die ihrerseits Atome oder Atomgruppen sein können. Bei dieser Zusammensetzung des Metalls sind wir, sofern es sich um Untersuchung der Vorgänge innerhalb molecularer Dimensionen handelt, nicht mehr berechtigt, das electrische Potential im Innern als constant zu betrachten. Man sieht leicht ein, wie sich bei den beträchtlichen Ladungen der Ionen und den geringen Abständen zwischen den Molecülen starke Potentialgefälle ausbilden müssen, die im übrigen von Ort zu Ort und infolge der Molecularschwingungen mit der Zeit schnell wechseln. Nur wenn wir mittlere Potentialwerthe für Bezirke ins Auge fassen, die gegen die Molecüle gross sind, oder für Zeitabschnitte, die viele Molecularschwingungen umfassen, können wir noch von der Constanz des Potentials sprechen.

23) Zwischen den Molecülen denken wir uns einzelne Ionen verstreut, welche durch vorausgegangene Zertrümmerung von Molecülen entstanden sind. Ihre Anzahl in der Masseneinheit ist nur von der Temperatur und Structur des Metalles abhängig, sofern dies unelectrisch ist. Es würden

sich sofort neue bilden, wenn dem Metall auf irgend eine Weise Ionen entzogen würden, wie sich umgekehrt Ionen zu Molecülen vereinigen müssten in dem Maasse, wie etwa neue von aussen zugeführt würden.

Es sind dies dieselben Ionen, die wir als Kation von Salzlösungen schon kennen, nur treten sie im Metall ebenso häufig als Kation wie als Anion auf. Ein weiterer Unterschied ist der, dass wir uns im Metall, sofern dies ein fester Körper ist, auch die Ionen, abgesehen von den kleinen Schwingungen, die sie machen, an feste mittlere Orte gebunden denken müssen. Von den Erscheinungen, welche auf eine gewisse Beweglichkeit der Molecüle und also auch des Ions in Metallen hinweisen, wie Plasticität, Occlusion von Gasen u. s. w., will ich hier ganz absehen.

24) Ein bestimmtes, aus dem Molecül gerissenes Ion wird in diesem Zustande nicht eben lange verbleiben: Entweder vereinigt es sich mit einem anderen von entgegengesetzter Ladung zu einem neuen Molecül (dafür werden an anderer Stelle neue Ionen gebildet), oder es entzieht einem benachbarten Molecül das eine Atom, und das andere tritt dann an Stelle des früheren Ion. Nehmen wir beispielsweise Kupfer, bezeichnen wir mit Cu_+ und Cu_- die Ionen, mit $(Cu_+ Cu_-)$ das Molecül, so würden sich diese Vorgänge schematisch so darstellen lassen:

(1)	Spaltung des Molecüls:	$(Cu_+ Cu_-)$	$= Cu_+ Cu_-$
(2)	Neubildung des Molecüls:	$Cu_+ Cu_-$	$= (Cu_+ Cu_-)$
(3)		oder	$= (Cu_- Cu_+)$
(4)	Umsetzung des Ions:	$Cu_+ (Cu_- Cu_+)$	$= (Cu_+ Cu_-) Cu_+$
(5)		oder	$= (Cu_- Cu_+) Cu_+$.

In diesen Formeln soll die Stellung der einzelnen Symbole zugleich die gegenseitige Lage der einzelnen Atome veranschaulichen, wie sie im Metall von links nach rechts, von oben nach unten oder sonst in einer Richtung aufeinander folgen. Dasjenige Atom, welches auf der linken Seite durch das erste Symbol dargestellt ist, ist es auch auf der rechten, u. s. w. Die Formeln (2) und (3) bedeuten daher insofern verschiedene Vorgänge, als bei (2) jedes der Ionen in dem Molecül seine alte Ladung behält, während sich bei (3) die Neubildung unter Austausch der Ladungen vollzieht.

In derselben Weise unterscheiden sich (4) und (5). Ich werde solche Neubildungen, bei denen die Ionen ihre Ladungen austauschen, als electromotorisch wirksam oder als electromotorische kurzweg bezeichnen, weil sich in ihnen eine räumliche Verschiebung electrischer Massen vollzieht.

Ob bei der Neubildung ein Austausch der Ladungen eintritt, das hängt vom örtlichen Partialgefälle ab. Dass dem Austausch der Ladungen ein specifischer Widerstand entgegengesetzt werden sollte, ist kaum anzunehmen, da ja die Molecüle ($Cu_+ Cu_-$) und ($Cu_- Cu_+$) völlig gleichartig sind. Die durch den Austausch bewirkte Aenderung der potentiellen Energie haben wir also als eine ausschliesslich electrische zu betrachten. Es wird sich dabei im allgemeinen um eine Verminderung der electrischen Energie handeln, da der Austausch in solcher Richtung stattfindet, dass durch ihn die Potentialunterschiede innerhalb des Systems möglichst ausgeglichen werden. Durch die molecularen Schwingungen werden aber immer wieder neue Potentialunterschiede geschaffen, die durch neue electromotorische Umlagerungen auszugleichen sind. Bei allen diesen Vorgängen bleibt das mittlere Potential für Bezirke, die gross gegen moleculare Dimensionen, und für Zeiten, die lang gegen moleculare Schwingungsdauern sind, völlig constant, die mittlere electrische Dichtigkeit bleibt Null. Auch bleibt die Gesammtenergie des ganzen Systems ungeändert, so lange ihm nicht von aussen Wärme oder Electricität zugeführt wird.

25) Denken wir unser Kupferstück, nachdem es isolirt und vollständig entladen worden ist, der Influenz einer ihm genäherten und positiv electrisirten Kugel ausgesetzt, so tritt in ihm ein neues Potentialgefälle auf, das sich dem örtlichen, für die electromotorischen Umlagerungen bestimmenden, superponirt. Diese erfolgen nun nicht mehr in solcher Weise, dass sich ihre mittlere Wirkung für grössere Zeitabschnitte aufhebt, sondern es entsteht ein Ueberschuss im Sinne des hinzugetretenen Potentialgefälles, es wird in den electromotorischen Neubildungen jetzt mehr negative Electricität gegen die Kugel hin geschoben und mehr positive nach der entgegengesetzten Richtung. Das bringt zunächst einen Ueberschuss solcher Molecüle hervor, die ihr negatives Atom der

Kugel zuwenden, und durch deren Vermittelung bei Umsetzung der Ionen (s. Formel (4) und (5) des vorigen Paragraphen) das Anion nur gegen die Kugel hin, das Kation in entgegengesetzter Richtung verschoben wieder auftreten kann.

Wir müssen also nothwendig nach einiger Zeit auf der der Kugel zugewendeten Seite des Kupfers einen Ueberschuss von Cu₋ bekommen, wie wenn die Anionen zur Kugel hin, die Kationen von ihr fort wanderten. Diese scheinbare Wanderung findet aber ihre Grenze in der Oberfläche des Körpers: Hier muss der Ueberschuss der in der Richtung zur Kugel hin neu gebildeten Ionen Halt machen, und so bildet sich allmählich[1]) eine Grenzschicht negativer Electricität, die von Cu₋ getragen wird. Sie nimmt so lange zu, bis das Potential im Inneren wieder constant geworden ist. Das Bestehen der negativen Grenzschicht schliesst übrigens keineswegs die Möglichkeit aus, dass in ihrem Bereich auch Kationen auftreten können. Ihre Zahl wird innerhalb der Grenzschicht in demselben Verhältniss zur Zahl der vorhandenen Molecüle stehen, wie im Inneren des Körpers. Durch die Influenz der geladenen Kugel wird nur die Grösse des Ueberschusses des Anions über das Kation bedingt.

26) Somit wäre also gezeigt, wie man sich die Entstehung der Ionen innerhalb der Grenzschicht vorzustellen hat. Die wesentlichen Merkmale des Erklärungsversuches sind die, dass wir einer Zuwanderung der Ionen aus dem Inneren durchaus nicht bedürfen, sondern dass die Ionen der Grenzschicht aus Atomen gebildet wurden, die sich schon vor Eintreten der Influenzwirkung im Molecularverbande genau an derselben Stelle befanden und dort auch, wieder zu neutralen Molecülen vereinigt, verbleiben, wenn die electrische Grenzschicht verschwindet. Die Electricitätsmengen aber, welche erforderlich sind, um die an der Grenze unter Einwirkung der geladenen Kugel neu gebildeten Ionen negativ zu laden, werden aus dem seinerseits immer unelectrisch bleibenden Inneren des Metalles durch die electromotorischen Umlagerungen herbeigeschafft.

1) Man wird diesen Ausdruck bei Darstellung eines Vorganges, der sich in kürzester Zeit abspielt, entschuldigen, wenn man berücksichtigt, dass unsere Zeiteinheit hier die Schwingungsdauer eines Molecüls ist.

27) Denken wir das Kupferstück isolirt und mit einer bestimmten positiven Electricitätsmenge geladen, so heisst das, dass in ihm ein Ueberschuss von Cu_+ vorhanden sei. Dieser Ueberschuss wird im Metall so lange zu Electricitätsbewegungen der eben geschilderten Art Anlass geben, bis das Potential im Inneren constant geworden ist, und sich die überzähligen Kationen an der Oberfläche vorfinden, dort eine dem Potentialgesetz entsprechende Grenzschicht bildend. Neben dem überschüssigen Cu_+ sind durch den ganzen Körper und auch in der Grenzfläche Anionen und Kationen im Verhältniss zu den ungespaltenen Molecülen in derjenigen Zahl vertheilt, die der Temperatur und Structur des Metalles entspricht. Insofern der Körper von solchen Dimensionen ist, dass wir die Masse des Cu_+-Ueberschusses gegen die Gesammtmasse vernachlässigen dürfen, können wir auch sagen, dass in ihm neben dem Ueberschuss von Cu_+ die Ionen ganz in derselben Weise vertheilt sind, wie im ungeladenen Körper.

28) Wird ein Kupferstreifen in den Stromkreis eines galvanischen Elements eingeschaltet, so wird durch die electromotorische Kraft des Elements das Potentialgefälle dauernd erhalten, durch die electromotorischen Umlagerungen wird dauernd positive Electricität in der einen, negative in der anderen Richtung vorgeschoben, es wird durch sie der galvanische Strom vermittelt. Wir werden weiter zu untersuchen haben, in welcher Weise hierbei an der Grenze des Kupfers gegen ein anderes Metall oder eine Flüssigkeit der Austausch der Electricitäten erfolgt.

V. Vorgänge an der Grenze von zwei Metallen.

29) Ehe wir uns der Betrachtung dessen zuwenden, was an der Grenze zweier Metalle geschieht, ist es nöthig, einige Bemerkungen über die Molecüle vorauszuschicken, die aus der Verbindung von zwei chemisch verschiedenen Stoffen, z. B. von Kupfer und Zink, entstehen können. Hier sind die Molecüle:

$$(Cu_+Zn_-) \quad \text{und} \quad (Cu_-Zn_+)$$

möglich, und wir sind von vornherein nicht berechtigt, anzunehmen, dass das eine von ihnen gar nicht vorkommen könne.

Wohl aber können wir nach Analogie der Salze, bei denen wir stets den einen Bestandtheil positiv, den anderen negativ finden, annehmen, dass im allgemeinen das eine von jenen zwei Molecülen weit häufiger als das andere auftreten wird, und dass die beiden Molecüle ganz verschiedene Verbindungen der zwei Metalle darstellen.

In der That, wenn ein Molecül (H_-Cl_+) überhaupt bestehen könnte, und wäre es auch nur für einen Augenblick in der flüchtigen Berührung der zusammenstossenden Ionen H_- und Cl_+, so würde gewiss Niemand behaupten wollen, dass das Salzsäure sei. Ein Salzsäuremolecül würde es erst in dem Augenblick werden, wo die Ionen ihre Electricitäten austauschten, und wo demgemäss die beträchtliche Wärmemenge frei würde, die der Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlorknallgas entspricht. Werden hierauf die Ionen wieder getrennt, so ist dazu zwar eine gewisse Arbeit erforderlich, sie ist aber gegen die zuvor frei gewordene Wärmemenge gering, und wir haben als Ergebniss der ganzen Reaction, die sich durch die Formel:

$$H_-Cl_+ = (H_-Cl_+) = (H_+Cl_-) = H_+Cl_-$$

darstellen lässt, eine beträchtliche Wärmeentwickelung, die wir als Wärmetönung der Reaction:

$$H_-Cl_+ = H_+Cl_-$$

bezeichnen können.

Die Ansicht, dass gerade in dem Vorgange, durch den ein Ion seine Ladung abgibt und die entgegengesetzte aufnimmt, die Trennung der vorher bestandenen Verbindung vollzogen werde, ist bereits von Hrn. H. v. Helmholtz ausgesprochen worden (s. § 16).

30) Wie mit den Ionen H_- und Cl_+ ist es nun auch mit den Metallionen, z. B. Zn_- und Cu_+. Denken wir sie für einen Augenblick vereinigt, lassen wir sie in molecularer Berührung ihre Electricitäten austauschen, und trennen wir sie dann von einander, so wird im allgemeinen entweder Wärme entstanden oder Arbeit aufgewendet worden sein, wir können von der Wärmetönung der Reaction:

$$Cu_+Zn_- = Cu_-Zn_+$$

sprechen.[1] Die beiderseitigen Ionen werden sich nach Berthelot's Regel der Maximalarbeit bei Zusammenstössen vorwiegend so laden, dass möglichst viel Wärme frei wird, d. h. dass im Falle von Zink und Kupfer $Cu_{-}Zn_{+}$ entsteht. Das schliesst aber nicht aus, dass sich unter dem Einflusse örtlichen Potentialgefälles auch die Reaction:

$$Cu_{-}Zn_{+} = Cu_{+}Zn_{-}$$

in vereinzelten Fällen vollziehen kann, zumal die Metalle ihrem chemischen Charakter nach nicht so verschieden sind, wie beispielsweise Wasserstoff und Chlor.

Danach wird sich also, wenn N Kupferionen mit ebenso vielen Zinkionen irgendwie zusammen gebracht werden und die Summe der electrischen Ladungen auf allen zusammen gleich Null ist, schliesslich eine Art von Gleichgewichtszustand bilden, in dem $N.p$ Kupferionen negativ geladen sind und $N(1-p)$ positiv. Der echte Bruch p wird dabei der Einheit sehr nahe kommen, im übrigen natürlich von der Natur der zusammengebrachten Metalle abhängen.

Ich werde von den beiden möglichen binären Verbindungen zweier Metalle diejenige, welche sich vorwiegend bildet, kurz die vorwiegende nennen, diejenige Reaction, bei welcher zwei Ionen unter Austausch ihrer Ladungen in die vorwiegende Verbindung übergehen, die rechtläufige und die entgegengesetzte die gegenläufige. Die Wärmetönung der rechtläufigen Reaction ist also positiv. Für Kupfer und Zink ist:

---

1) Zusatz vom 20. Mai 1889. Wie man neben der allgemeinen Gravitation Molecularkräfte annehmen muss, so kann man neben der allgemeinen electrischen Anziehung und Abstossung noch molecular-electrische Kräfte annehmen, d. h. Wechselwirkungen electrisirter Atome aufeinander, die erst eintreten, wenn die Atome einander sehr nahe kommen. Ziehen sich nun ein Kupfer- und ein Zinkatom, wenn sie einander bis auf einen sehr kleinen Abstand genähert sind, stärker an, wenn Cu positiv und Zn negativ geladen ist, als bei entgegengesetzten Ladungen, so wird die Folge sein, dass die Ionen $Cu+$ und $Zn-$, wenn sie zusammenprallen und ihre Ladungen dabei austauschen, nachdem sie den Wirkungskreis der molecular-electrischen Kräfte wieder verlassen haben, grössere lebendige Kraft besitzen, als vor dem Zusammenstoss. Das ist die rein mechanische Einkleidung der Hypothese, dass bei der Verwandlung von $Cu_{+}Zn_{-}$ in $Cu_{-}Zn_{+}$ Wärme frei werde.

(Cu_-Zn_+) die vorwiegende Verbindung,

$Cu_+Zn_- = Cu_-Zn_+$ die rechtläufige }
$Cu_-Zn_+ = Cu_+Zn_-$ die gegenläufige } Reaction.

31) Dies vorausgeschickt, denken wir uns nun die beiden Metalle, welche vorher völlig entladen sein sollen, und auf die keine äusseren electrischen Kräfte wirken mögen, zur Berührung gebracht. Der dabei angewendete Druck möge eben ausreichen, leitende Verbindung zwischen ihnen herzustellen. Es liegen keine Anzeichen vor, dass bei so mässigem Druck Theile des einen Metalls an das andere übergehen, wir müssen uns also denken, dass die in die Grenzfläche gelangenden Ionen nicht aus dem Verbande ihres Metalls treten können. Eine convective Fortführung der Electricität aus einem Metall ins andere ist also ebenso ausgeschlossen, wie innerhalb eines und desselben Metalles nach den Betrachtungen des vorigen Abschnitts. Wohl aber besteht die Möglichkeit von Zusammenstössen von Ionen des einen Metalls mit denen des anderen. Wird dabei die Ladung ausgetauscht, so haben wir einen electromotorischen Vorgang, es tritt damit Electricität aus dem einen Metall ins andere über.

32) Nun mögen in der Grenzfläche vor Herstellung der Berührung in jedem Metall N Ionen vorhanden gewesen sein, je zu halben Theilen positiv und negativ, da die Metalle ja unelectrisch sein sollten. Unter dem Einfluss der Zusammenstösse in der Grenzfläche kann sich diese Vertheilung der Electricitäten unter die Ionen nicht halten, es werden in kürzester Zeit $p.N$ der Kupferionen negativ und ebenso viele Zinkionen positiv geladen sein durch Uebergang einer entsprechenden Menge negativer Electricität aus dem Zink ins Kupfer in einer Anzahl electromotorischer Zusammenstösse.

Sogleich wird durch Leitung innerhalb eines jeden der Metalle in der § 27 geschilderten Weise die entstandene Ladung vertheilt und die normale Anzahl, $N/2$, positiver und negativer Ionen an der Berührungsstelle (abgesehen von dem auf sie nach dem Potentialgesetz entfallenden Betrage an überschüssigem Cu_- und Zn_+) wieder hergestellt, und damit können neue electromotorische Zusammenstösse im rechtläufigen Sinne weitere negative Electricität ins Kupfer führen. So wirken

die electromotorischen Vorgänge an der Berührungsstelle und die Leitung im Innern der Metalle neben- und gegeneinander, negative Electricität dem Kupfer, positive dem Zink zuführend und in beiden vertheilend, an der Grenzfläche Cu_+ in Cu_-, Zn_- in Zn_+ verwandelnd, aber andererseits aus dem Innern wieder Cu_+ und Zn_- auf den normalen Bestand ergänzend, bis an der Grenze endlich durch den der erreichten Ladung des Kupfers und Zinks entsprechenden Ueberschuss von Cu_- und Zn_+ ein Zustand geschaffen wird, in dem die electromotorischen Zusammenstösse im gegenläufigen Sinne ebenso oft, wie die im rechtläufigen stattfinden. Denn da Cu_- sehr häufig mit Zn_+ zusammenstösst, aber Cu_+ mit Zn_- nur verhältnissmässig selten, so ist die Gelegenheit zu gegenläufigen Reactionen jetzt sehr viel häufiger, als die zu rechtläufigen. Dazu kommt noch, dass sich in der Grenzfläche durch die beiderseits angelagerten Ladungen ein sehr starkes Potentialgefälle ausbildet[1]), das rechtläufigen Reactionen entgegenwirkt, die gegenläufigen aber begünstigt.

33) Bildet sich in dem System unserer zwei Metalle nach Herstellung dieses Gleichgewichtszustandes irgend ein neues Potentialgefälle aus, sei es durch Influenz oder durch Einschaltung in einen galvanischen Stromkreis, so superponirt sich dieses in der Grenzfläche dem von der gebildeten Doppelschicht herrührenden, wir bekommen, je nach dem Sinne des neuen Potentialgefälles, ein Ueberwiegen rechtläufiger oder gegenläufiger Reactionen, und damit ist die Electricitätsleitung durch die Grenzfläche hergestellt.

34) Welche Potentialdifferenz nach Herstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen dem Innern der beiden Metalle besteht, das hängt wesentlich von der Tiefe ab, bis zu der die electrischen Grenzschichten in die Metalle eindringen, und von der Art, wie sich die Electricität in den

---

1) Setzen wir die Potentialdifferenz Cu/Zn = 0,75 Volt, so berechnet sich aus den § 5 angeführten Dicken der Grenzschichten die Dichtigkeit $\sigma = 1,22 \,.\, 10^3$ und das Potentialgefalle in der Grenzfläche zu $1,54 \,.\, 10^4$, wenn man sich die Electricitäten in zwei Ebenen vereinigt denkt, halb so gross, wenn die räumliche Dichtigkeit in den Schichten constant ist (§ 4 b), und den vierten Theil so gross, wenn sie dem logarithmischen Gesetze folgt (§ 4 c).

Grenzschichten vertheilt. Da aber auch für diese Verhältnisse lediglich die Natur der verwendeten Metalle bestimmend ist, so führen unsere Betrachtungen zu dem Satze, dass sich zwischen zwei in leitende Berührung gebrachten Metallen eine constante, nur von der Natur der Metalle abhängige electromotorische Kraft ausbilden müsse.

Dies Ergebniss war von vornherein zu erwarten, da die Annahme, dass bei der Reaction:

$$Cu_+ Zn_- = Cu_- Zn_+$$

Wärme frei werde, im Grunde nichts anderes ist, als die Helmholtz'sche Hypothese[1]), dass die verschiedenen chemischen Stoffe verschiedene Anziehungskräfte gegen die beiden Electricitäten haben. Nur ist diese Hypothese hier in eine thermodynamische Formel gebracht, durch die der neuerdings so vielfach in anderer Richtung gesuchte electrochemische Ursprung der Contactelectricität sofort anschaulich wird.

35) Wir dürfen darum aber nicht behaupten, dass die Arbeit, welche bei Ladung der beiden Metallstücke geleistet wird, in der Wärmetönung der rechtläufigen Reactionen ihr alleiniges Aequivalent habe. Um dies zu zeigen, zerlege ich die Ladung der Metalle in zwei Theile, in den an der freien Oberfläche und in den an der Berührungsstelle.

Der Durchgang jener Electricitätsmengen, welche zur Ladung der freien Oberflächen erforderlich sind, durch die Berührungsfläche wirkt an dieser gerade so, wie der Durchgang eines galvanischen Stromes. Wenn nämlich die Electricitätsmenge e vom Kupfer zum Zink übergeht, und wir die Potentialdifferenz zwischen beiden Metallen gleich $2E$ setzen, so wird die Arbeit $2eE$ geleistet. Bezeichnen wir ferner mit q die Wärmetönung der Reaction:

$$Cu_+ Zn_- = Cu_- Zn_+,$$

und werde die Electricitätsmenge Eins durch μ Aequivalente Cu_+ mitgeführt, so ist die beim Uebergange von e Einheiten aus Kupfer- in Zinkionen freiwerdende Wärme durch:

$$\frac{\mu}{2} \cdot e \cdot q$$

1) H. v. Helmholtz, Ueber die Erhaltung der Kraft p. 47. 1847.

gegeben. Die Summe beider Wirkungen ist, nachdem die Arbeit mit ihrem Wärmeäquivalent multiplicirt ist:

$$e\left(\frac{\mu}{2}\cdot q - 2\,A\,E\right) = e\,P.$$

Wenn P positiv ist, entsteht beim Uebergang positiver Electricität vom Kupfer zum Zink, oder allgemein vom negativen zum positiven Metall, Erwärmung der Berührungsstelle, wenn es negativ ist, Abkühlung, und nur wenn P verschwände, würde die beim Durchgang von Electricität durch die Grenzfläche geleistete Arbeit ihr ausschliessliches Aequivalent in den sie begleitenden electrochemischen Reactionen finden.

Für E ist der nämliche Werth einzusetzen, gleichviel ob die durch die Grenzfläche gegangene Electricität zur Bildung eines galvanischen Stromes oder zur Ladung der freien Oberfläche der Metalle verwendet worden ist. Da wir aber wissen, dass der Durchgang galvanischer Ströme durch die Berührungsstelle Wärme erzeugen kann, so folgt, dass auch die bei Ladung der freien Oberflächen der Metalle geleistete Arbeit in den gleichzeitigen electrochemischen Reactionen nicht ihr alleiniges Aequivalent hat, dass auch hierbei Wärme entstehen oder verschwinden kann.

36) Anders liegt die Sache bei den in der Doppelschicht angehäuften Electricitätsmengen, weil diese sich nicht auf dem Potential befinden, das im Innern der Metalle gilt. Benutzen wir wieder die in § 4 angewendeten Bezeichnungen, so ergibt sich für die bei Bildung der Doppelschicht geleistete Arbeit der Ausdruck:

$$2\int_0^{\epsilon} \varrho\, V d x,$$

und wir erhalten also als Wärmenge, die dabei auf den Quadratcentimeter frei wird:

$$\sigma\,.\,Q = \sigma\frac{\mu}{2}\,q - 2\,A\int_0^{\epsilon} \varrho\, V d x.$$

Für den Fall, dass die Electricitäten der Doppelschicht in zwei der Grenzfläche parallelen Ebenen angehäuft sind, wird Q identisch mit der Grösse P des vorigen Paragraphen.

Wenn ϱ innerhalb der Grenzschicht constant ist (Fall b. § 4), wird:

$$Q_b = \frac{\mu q}{2} - \tfrac{4}{3} A E,$$

und wenn ϱ dem logarithmischen Gesetz gehorcht:

$$Q_c = \frac{\mu q}{2} - \tfrac{28}{27} . A E.$$

Diese Gleichungen lassen erkennen, wie bei gleich starker Flächenbelegung der Grenzschichten und bei Ausbildung gleicher Potentialdifferenz zwischen dem Innern der Metalle, die zur Bildung der Doppelschicht erforderliche Arbeit um so kleiner ausfällt, je näher an der Grenzschicht die geschiedenen Electricitäten liegen bleiben. Sie zeigen ferner, dass selbst wenn die bei Bildung der Doppelschicht geleistete Arbeit der Wärmetönung der zu Grunde liegenden rechtläufigen Reactionen äquivalent wäre, wenn also Q verschwände, darum P doch von Null verschieden sein, und das Peltier'sche Phänomen bestehen könnte. Denn je nachdem wir Q_b oder Q_c gleich Null setzen, erhalten wir:

$$P_b = -\frac{2}{3} \cdot A E \quad \text{oder} \quad P_c = -\frac{26}{27} \cdot A E.$$

37) Es lässt sich a priori nichts darüber bestimmen, welchen Werth P oder Q für eine gegebene Combination haben wird. Die Erfahrung zeigt durch den als Peltier'sches Phänomen bekannten Vorgang, dass beim Uebergang positiver Electricität vom negativen zum positiven Metall, je nach der Natur der gewählten Metalle, bald Erwärmung, bald Abkühlung eintritt, und der erfahrungsmässige Zusammenhang zwischen Thermoströmen und Peltier'schem Phänomen lässt weiter erkennen, dass im erstgenannten Falle, wo:

$$P = \frac{\mu q}{2} - 2 A E > 0$$

ist, E mit steigender Temperatur abnimmt, im anderen Falle aber wächst.

Wir kennen weiter eine Anzahl von Fällen, in denen die thermoelectromotorische Kraft mit steigender Temperatur der einen Löthstelle ein Maximum erreicht, das z. B. für Kupfer und Eisen nach Tait bei 260° bis 265°, nach Hankel bei 169° liegt.[1]) Diese Temperatur nennt man den

1) Wiedemann, Electricität 2. p. 293. 300. 1883.

neutralen Punkt. Da bei der Combination von Kupfer und Eisen der Thermostrom bei niedrigen Temperaturen durch die wärmere Löthstelle vom negativen Metall (Cu) zum positiven (Fe) geht, E also mit der Temperatur wächst, so heisst dies, dass E im neutralen Punkt seinen Maximalwerth erreicht. Bei derselben Temperatur muss die Grösse P, indem sie von negativen zu positiven Werthen übergeht, verschwinden. Denn wenn kein Vorzeichenwechsel einträte, so würde bei Temperaturen jenseits des neutralen Punktes durch den Thermostrom selbst die wärmere Löthstelle noch wärmer, die kältere noch kälter werden, und das wäre widersinnig. Uebrigens hat auch Budde[1]) für ein Thermoelement aus Eisen und Kupfer experimentell den Nachweis geliefert, dass das Peltier'sche Phänomen jenseits des neutralen Punktes im entgegengesetzten Sinne auftritt.

Soll aber die Differenz:

$$P = \frac{\mu q}{2} - 2AE$$

unter Vorzeichenwechsel verschwinden, während E ein Maximum ist, so muss auch q von der Temperatur abhängig sein, und zwar muss es bei denjenigen Metallcombinationen, bei denen für niedrige Temperaturen der Thermostrom durch die wärmere Löthstelle zum positiven Metall geht, mit steigender Temperatur wachsen, bei den anderen Combinationen abnehmen.

Wir stossen hier auf eine Schwierigkeit. Es ist nicht recht einzusehen, warum die Wärmetönung einer so einfachen Reaction, wie es z. B.:

$$Cu_+ Fe_- = Cu_- Fe_+$$

ist, von der Temperatur abhängig sein sollte. Diese Schwierigkeit erwächst aber nicht aus den allgemeinen Grundsätzen der vorgetragenen Theorie, sondern nur aus dem Umstande, dass ich bei Erörterung der electrischen Vorgänge in Metallen um der Einfachheit willen stillschweigend angenommen habe, dass in den Metallen nur binäre Molecüle von der Form ($Cu_+ Cu_-$), ($Zn_+ Zn_-$) u. s. w. und die durch ihre Spaltung entstehenden einfachen Ionen vorkommen. Sobald wir

1) Budde, Pogg. Ann. **153.** p. 371. 1874.



diese Annahme fallen lassen, ist auch die in Rede stehende Schwierigkeit gehoben. Ich werde hierauf weiter unten zurückkommen.

38) Auf die Vorgänge an der Berührungsfläche einer Metallelectrode mit einem Electrolyten gehe ich für jetzt nicht näher ein. Ihre Erklärung bietet für unsere Theorie keine Schwierigkeit, wenn man berücksichtigt, dass jede Neubildung von Molecülen aus je einem Ion des Metalls und einem des Electrolyten electromotorisch wirksam ist.

Aus dem Auftreten der Polarisation, beispielsweise an der Grenzfläche von Platin und Salzsäure, erkennen wir, dass die beiden Reactionen $Pt_+Cl_- = Pt_-Cl_+$ und $Pt_-H_+ = Pt_+H_-$, welche hier allein den Uebergang eines Stromes vermitteln können, gegenläufig sind, und also von vornherein sehr selten vorkommen. Soll ein Strom von einiger Stärke geleitet werden, so muss eben erst an der Grenzfläche durch Anhäufung der betreffenden Ionen ein entsprechendes Potentialgefälle hergestellt werden, unter dessen Einfluss die erforderliche Reaction so häufig wird, wie es die Stromstärke verlangt.

39) Der Unterschied zwischen metallischer und electrolytischer Leitung ist nach der gegebenen Darstellung der, dass in den Electrolyten die Electricität mit den wandernden Ionen fortgeführt wird, in den Metallen aber, wo die Atome bis zu einem gewissen Grade an feste Orte gebunden sind, die Electricität durch Austausch zwischen Ionen, die sich zu neuen Molecülen vereinen, von Atom zu Atom wandert, ohne dass eine entsprechende Wanderung materieller Theilchen stattfindet. In den Electrolyten kommen Vorgänge, die den electromotorischen Neubildungen in Metallen entsprechen würden, gar nicht oder doch nur verschwindend selten vor, weil von den beiden chemisch verschiedenen Ionen das eine sehr entschieden positiv, das andere ebenso ausgesprochen negativ ist, weil mithin die Wärmetönung der rechtläufigen Reaction sehr bedeutend ist, und zur Hervorbringung der gegenläufigen sehr grosse Arbeit aufgewendet werden müsste.

Immerhin sieht man aber, dass die Grenze zwischen beiden Arten der Leitung keine unbedingt scharfe ist. Es wäre im Sinne der vorgetragenen Hypothese nicht unmöglich, dass z. B. bei der Leitung durch feste Salze Erscheinungen auf-

treten könnten, die darauf hinweisen, dass auch in ihnen wenigstens ein Theil des Stromes ohne Wanderung materieller Theilchen durch electromotorische Neubildungen geleitet werde. Gibt es doch schon jetzt unter den Schwefelmetallen eine ganze Reihe von Verbindungen, denen man metallisches Leitungsvermögen zuspricht.

VI. Allgemeine Bemerkungen.

40) Nachdem ich gezeigt habe, dass sich der Anwendung der Hypothese, welche in § 15 in möglichst scharfen Umrissen ausgesprochen wurde, auf keinem Gebiet der Electricitätsleitung Schwierigkeiten entgegenstellen, muss ich an der Fassung, welche ich der Hypothese dort gegeben habe, einige Einschränkungen vornehmen. Es ist nicht nöthig, anzunehmen, dass die absoluten Werthe der Ladungen für alle einzelnen Ionen genau gleich gross sind und gegen gleich grosse ausgetauscht werden, es genügt, anzunehmen, dass in äquivalenten Mengen von messbarer Grösse stets gleiche Ladungen vorhanden sind und gegen gleich grosse ausgetauscht werden. Es ist demnach auch nicht nöthig, anzunehmen, dass jedes einzelne Molecül absolut neutral sei, sondern es genügt, dass auch in der kleinsten messbaren Menge von Molecülen die positiven und negativen Ladungen so vertheilt seien, dass die Gesammtheit neutral erscheint.

Wenn ich die Hypothese oben in einer engeren Fassung ausgesprochen habe, als durch die Thatsachen gefordert wird, so ist das nur geschehen, um die Darstellung, die ohnehin schleppend zu werden drohte, nicht noch mehr zu belasten. Die gewählte Fassung erlaubte mir, vom einzelnen Ion kurzweg zu sprechen, wo ich äquivalente Mengen von Ionen meinte, als neutrale Molecüle zu bezeichnen, was eigentlich eine im Mittel neutrale grössere Menge von Molecülen hätte genannt werden sollen.

Die Ionen mit ihren für alle gleichen Ladungen und die absolut neutralen Molecüle sind also nur abgekürzte Bezeichnungen, Symbole, deren wir nicht mehr bedürfen, nachdem sie für die vorstehenden Auseinandersetzungen ihre Schuldigkeit gethan haben, die wir aber auch ohne Schaden weiterhin beibehalten können, wo sie die Verständigung erleich-

tern. Nur dürfen wir nicht vergessen, was sie eigentlich bedeuten.

41) Ein anderer Punkt, mit dem es sich ganz ähnlich verhält, ist der folgende: Ich habe bei den Auseinandersetzungen über die Electricitätsleitung in Metallen immer nur davon gesprochen, dass der Austausch der Ladungen zwischen zwei Ionen sich in dem Augenblick vollziehe, wo sie sich zu einem neuen Molecül vereinigen, aber nur, um einen bestimmten Fall ins Auge zu fassen. Den Austausch im Augenblick der Trennung oder selbst den zwischen den Atomen eines bestehenden Molecüls von vornherein für ausgeschlossen zu halten, sehe ich keinen Grund.

42) Dem gegenüber sind als die wesentlichen Punkte meiner Hypothese die beiden Behauptungen hervorzuheben, dass das Molecül, wenn es auch von seiner Bildung her eine gewisse Ladung besitzen könne, doch während seines Bestehens weder Electricität aufnehmen, noch abgeben könne, dass es schlechterdings nicht electrisirbar und nicht leitend sei, und dass aller Austausch von Electricität zwischen ponderablen Massen lediglich dadurch zu Stande komme, dass in molecularer Berührung befindliche Atome (Ionen) ihre Ladungen, und zwar vollständig, austauschen, wobei äquivalenten Mengen von positiv oder negativ geladenen Atomen (Ionen) stets gleiche Mengen positiver oder negativer Electricität zukommen.

43) Die Annahme, dass das Molecül nicht leite, halte ich für geboten, weil die Isolatoren schliesslich doch auch aus Molecülen bestehen, und nicht einzusehen ist, warum ein Aggregat von kleinen leitenden Theilchen als Ganzes isoliren sollte. Im Sinne der vorgetragenen Theorie dagegen kann ein Körper isoliren, weil er keine Ionen enthält, oder doch so ausserordentlich wenige, dass eine merkliche Leitung durch sie nicht zu Stande kommen kann. Dies ist der Fall der Gase und nicht leitenden Flüssigkeiten. Aber auch wenn er Ionen in derselben Anzahl, wie etwa eine gut leitende electrolytische Flüssigkeit enthält, kann ein Körper isoliren, wenn die Ionen an feste Orte gebunden sind, wie etwa in festen Salzen, im Glase, und wenn dem electromotorischen Austausch der Ladungen zwischen den Bestandtheilen eines

Molecüls eine sehr grosse Kraft entgegensteht, sodass dieser Austausch gar nicht oder doch so selten vorkommt, dass er eine merkliche Leitung nicht vermitteln kann. Weil dem Austausch in den Metallen keine solche Kraft entgegensteht, kennen wir sie als vortreffliche Electricitätsleiter.

44) Steht nun die Annahme, dass in den Metallen neben den Molecülen eine gewisse, wenn auch sehr geringe Menge freier Ionen vorhandenen sei, im Widerspruch mit dem, was wir sonst von den Eigenschaften der Metalle kennen? Gewiss nicht. Es gibt keine Classe von Körpern, deren physikalische Eigenschaften durch Temperaturänderungen, durch mehr oder weniger schnelles Abkühlen, durch Zug und Druck in so hohem Grade beeinflusst werden, wie gerade die Metalle. Alles dies weist darauf hin, dass ihre moleculare Structur im höchsten Grade veränderlich sein muss, und da kann es denn nicht befremden, wenn neben den Molecülen auch einzelne Ionen auftreten. Weiter erscheint es ganz natürlich, dass durch dieselben Einwirkungen, welche die sonstigen physikalischen Eigenschaften des Metalls beeinflussen, auch die Anzahl der Ionen und dadurch das Leitungsvermögen geändert werden kann.

Hiermit soll nicht gesagt sein, dass das Leitungsvermögen allein von der Zahl der Ionen abhänge: Man wird sich von den besprochenen Zustandsänderungen eines Metalls kaum anders Rechenschaft geben können, als durch die Annahme, dass in ihm neben den binären Molecülen auch Complexmolecüle höherer Ordnung in wechselnder, von der Temperatur und mechanischen Behandlung abhängiger Menge vorkommen. In der Theorie der Electrolyte nimmt man auf derartige Gebilde seit Hittorf's Untersuchungen über die Wanderung der Ionen Rücksicht. Die Complexmolecüle werden im allgemeinen das Leitungsvermögen beeinträchtigen, sei es, dass sie sich überhaupt nicht direct in Ionen spalten, sei es, dass die aus ihnen entstehenden Ionen dem electromotorischen Austausch einen Widerstand entgegensetzen, weil sie nicht mehr gleichartig sind.

45) Hierher dürfte auch die Erscheinung gehören, dass das Leitungsvermögen reiner, fester Metalle bei geringfügiger Verunreinigung durch andere unverhältnissmässig

herabgedrückt wird. Der Vorgang wird verständlich, wenn man annimmt, dass das fremde Metall zur Bildung von Complexmolecülen sehr hoher Ordnung grössere Mengen des reinen Metalls an sich reisst.

46) Im Auftreten der Complexmolecüle liegt endlich auch der Grund jener Schwierigkeiten, auf die wir am Schluss des V. Abschnittes bei Betrachtung des Peltier'schen Phänomens gestossen sind. Alle Entwicklungen jenes Abschnittes beruhten nämlich auf der Voraussetzung, dass in den Metallen nur binäre Molecüle von der Form ($Cu_{+}Cu_{-}$) vorkommen. Treten aber neben diesen einfachen Molecülen auch complicirtere auf, deren Anzahl und Zusammensetzung sich mit der Temperatur ändert und mit ihnen die aus ihrer Spaltung entstehenden zusammengesetzten Ionen, so ist dadurch die Möglichkeit gegeben, die vorgetragene mechanische Theorie der Electritätsleitung auch diesen verwickelten Erscheinungen anzupassen.

Schon Clausius[1]) hat darauf hingewiesen, dass der Thomson'schen Wirkung und der Umkehr der Thermoströme wahrscheinlich von der Temperatur abhängige Structuränderungen der Metalle zu Grunde liegen dürften. Hiergegen hat Haga[2]) geltend gemacht, dass die Thomson'sche Wirkung auch im Quecksilber nachzuweisen sei, und dass bei diesem von Structuränderungen füglich nicht die Rede sein könne. Begreift man unter Structur eines Metalls aber auch die Art ein, wie sich die Atome zu Molecülen zusammenlagern, so wird dieser Einwand hinfällig, denn es können in einem flüssigen Metall so gut wie in einem festen Complexmolecüle auftreten, und ihre Menge kann von der Temperatur abhängig sein.

Berlin, 4. April 1889.

1) Clausius, Pogg. Ann. 90. p. 540. 1853.
2) Haga, Wied. Ann. 28. p. 179. 1886.

V. *Magnetische Untersuchungen;* *von G. Wiedemann.*

(Aus den Berichten der math.-phys. Cl. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. vom 11. Febr. 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. VII Fig. 1—4.)

Im Anschluss an meine früheren Untersuchungen über elastische Nachwirkung und Magnetismus erlaube ich mir, im Folgenden einige weitere, in meinem Laboratorium ausgeführte Beobachtungen hierüber mitzutheilen.

1. Vertheilung der Momente in tordirten Eisendrähten.

Wird ein Draht am einen Ende befestigt und das andere Ende desselben hin und her tordirt, so ist von vorn herein kein Grund vorhanden, dass die Torsion sich nicht über alle Längstheile des Drahtes gleichmässig verbreiten sollte, wenngleich eine Reihe von Untersuchungen das Gegentheil ergeben zu haben scheint.

Die Bestimmung der magnetischen Momente der einzelnen Stellen eines derartig tordirten Eisendrahtes liefert eine einfache, wenn auch indirecte Methode, die Frage experimentell zu entscheiden. Eisendrähte von 2,5 mm Dicke und 50 cm Länge wurden einerseits in der drehbaren Klemme des früher[1]) beschriebenen Torsionsapparates eingeklemmt. Andererseits wurden sie in eine am einen Ende eines 6 mm dicken und 10 cm langen Messingstabes axial gebohrte Höhlung eingeschoben und daselbst mittelst seitlicher Schrauben festgehalten. Der Stab wurde coaxial zum Draht in die feste Klemme des Torsionsapparates eingeklemmt. Auf einem besonderen Lager vor der beweglichen Klemme und auf dem etwas verjüngten, dem Eisendraht zugekehrten Ende des Messingstabes ruhte eine dem Eisendraht coaxiale, in Centimeter getheilte, 7 mm weite Messingröhre, auf welcher sich eine 5 mm lange, kleine Inductionsspirale von 10 mm äusserem Durchmesser und etwa 200 Windungen von 0,22 mm

---

[illegible]., Wied. Ann. 27. p. 382. 1886.

dickem übersponnenen Kupferdraht mittelst einer daran befestigten Schnur schnell von einer beliebigen Lage bis über das Ende des Eisendrahtes hinaus verschieben liess. Der Apparat war in ostwestlicher Lage vor dem Magnetspiegel des von mir construirten Spiegelgalvanometers aufgestellt, dessen Rollen mit den Enden der Inductionsspirale verbunden waren. Der Eisendraht wurde entweder vor dem Einspannen in den Apparat in einer 50 cm langen und 2,5 cm weiten Spirale magnetisirt, in welcher der magnetisirende Strom auf alle Theile desselben möglichst gleichförmig wirkte, oder er war auch in dem Torsionsapparat selbst von einer solchen Spirale umgeben, in deren Innerem sich die Inductionsspirale verschieben liess, und wurde so ohne Ortsveränderung magnetisirt. Dabei wurde der magnetisirende Strom nie plötzlich geschlossen oder geöffnet, sondern mittelst des vom Verfasser construirten Regulirelementes[1]) allmählich bis zur gewünschten Höhe gesteigert und wieder fast auf Null reducirt. Erst dann wurde ein in die Schliessung eingefügter Schlüssel vollends geöffnet. Die durch die Einwirkung des Stromes hervorgerufene Ablenkung des Magnetspiegels wurde durch Annäherung eines Magnets von der entgegengesetzten Seite her compensirt. Die Verschiebung der Inductionsspirale ging bei jedem Versuch so weit über das Ende des Eisendrahtes zur Seite der festen Klemme hinaus, dass weitere Verschiebungen die Induction nicht mehr änderten.

In den folgenden Tabellen bezeichnen die Zahlen z den Abstand der Mitte der Inductionsspirale vor der Verschiebung von dem in der beweglichen Klemme befindlichen Ende des Drahtes, die Werthe n, $n_,\dots$ die den Inductionsstössen entsprechenden Ablenkungen des Magnetspiegels in Scalentheilen (Millimetern). Die Ablesescala war von demselben 1700 mm entfernt.

1) G. W., Wied. Ann. 27. p. 395. 1886.

I.

nicht tordirt		tordirt um 90°		zurücktordirt auf 0°		nochmals tordirt auf 270°	
z	n	$n_,$	$n_,/n$	$n_{,,}$	$n_{,,}/n$	$n_{,,,}$	$n_{,,,}/n$
1,5	31	12	0,378	13	0	2	0,096
5	52	22	0,423	18,5	0,356	6,5	0,125
10	67	28	0,418	26	0,388	8	0,119
15	80	34	0,425	31	0,387	9,5	0,119
20	87	37	0,425	33	0,379	10	0,118
25	87	37	0,425	33	0,379	10	0,118
30	86	37	0,430	31	0,362	9,5	0,111
35	77	31	0,403	26,5	0,344	7,5	0,099
40	62	24	0,387	21,5	0,347	7	0,113
45	41	15	0,366	13,5	0,329	4	0,097
50	7	2	—	3,5	—	1	—

II.

nicht tordirt		tordirt um 90°		zurücktordirt auf 0°		nochmals tordirt auf 90°	
z	n	$n_,$	$n_,/n$	$n_{,,}$	$n_{,,}/n$	$n_{,,,}$	$n_{,,,}/n$
1,5	24	11,5	0,479	10,5	0,437	9	0,375
5	37	15	0,405	15	0,405	13	0,351
10	54	22,5	0,420	20,5	0,388	18,5	0,343
15	64	26	0,406	24	0,375	22	0,344
20	70	28	0,400	27	0,385	24	0,343
25	70	29	0,414	27	0,385	24	0,343
30	66	26,5	0,401	24	0,364	23	0,348
35	58	24	0,411	21,5	0,371	20	0,345
40	46	19,5	0,424	16,5	0,368	16,5	0,359
45	31	13	0,419	12	0,387	10,5	0,345
50	6	3	—	2	—	2	—

Die Curventafel Fig. 1 enthält die hier beobachteten Werthe; die Abscissen entsprechen den Werthen z, die Ordinaten der Curven 1, 1ª, 1ᵇ, 1ᶜ, 2, 2ª, 2ᵇ, 2ᶜ den Werthen n, $n_{,}$, $n_{,,}$, $n_{,,,}$ für die beiden Reihen.

Hiernach ändert sich das magnetische Moment der einzelnen Stellen der Drähte, welches einer Kettenlinie entspricht, bei der Torsion, der darauf folgenden Detorsion und bei erneuter Torsion nahezu in gleichem Verhältniss. Die Abweichungen hiervon an den Enden beruhen darauf, dass dieselben in die betreffenden Klemmen eingespannt sind und nicht mit tordirt werden.

Bei anderen Versuchen wurde ein Strom durch den in den Torsionsapparat eingespannten Draht direct hindurch geleitet und nach dem Oeffnen desselben die Vertheilung der permanenten magnetischen Momente durch die Inductio[illegible] bestimmt. Dieselben ergaben sich fast verschwin-

dend klein, ebenso wie aus der Ablenkung des Magnetspiegels das Gesammtmoment des Drahtes in axialer Richtung. Darauf wurde der Draht um 90° tordirt, wobei die den Inductionsstössen entsprechenden Ausschläge an verschiedenen Stellen z des Stabes gleich n waren. Beim Zurücktordiren auf Null waren dieselben wieder fast verschwindend, beim neuen Tordiren auf 90° gleich n_1, bei weiterem Tordiren auf 270° gleich n_2. So ergab sich:

	I.		II.	
	auf 90°	auf 90°	auf 90°	auf 270°
z	n	n_1	n	n_2
1,5	11	9,5	8	6
5	16	13,5	10	10
10	21	18,5	13,5	13
15	25	21,5	16	15,5
20	26,5	22,5	17	16
25	27,5	23	17,5	16,5
30	26	21,5	16,5	16
35	23	19,5	14,5	14
40	19	16,5	12	11,9
45	13	12,5	8,5	8
50	8	3	2,5	2

Die den Beobachtungsreihen I entsprechenden Curven sind in Fig. 1 punktirt gezeichnet.

Auch hier folgen die Momente der einzelnen Stellen der tordirten Stäbe dem Gesetz einer Kettenlinie.

Durch die mechanische Kraft der Torsion werden demnach die Elemente alle gleich stark aus ihren magnetischen Lagen gedreht, ganz wie durch eine äussere, auf alle Theile gleich intensiv wirkende magnetisirende Kraft. Nachher stellen sie sich weiter durch ihre gegenseitige magnetische Wechselwirkung in beiden Fällen nach dem gleichen Gesetze ein.

Wenn von verschiedenen Beobachtern gefunden worden ist, dass Drähte bei Hin- und Herdrillungen sich davon abweichend verhalten, so liegt dies jedenfalls theils an Ungleichheiten, welche sie bereits vor dem Tordiren besassen, theils an solchen, welche sie durch die Torsionen erhalten, wobei die Längsfasern aneinander gepresst werden, je nach ihrem Abstand von der Axe permanent verschieden stark gedehnt werden, resp. zerreisen können, und so das Gefüge völlig geändert wird. Darauf beruht auch u. a. das von mir

beobachtete anomale Verhalten hin- und hergedrillter dicker Kupferstäbe.[1])

2. Vertheilung der magnetischen Momente in theilweise entmagnetisirten Stahlstäben.

Die vorstehenden Versuche legen es nahe, auch die Vertheilung der magnetischen Momente in einem Magnetstab zu untersuchen, welcher nacheinander entgegengesetzt magnetisirenden Kräften unterworfen worden ist.

Dergleichen Versucho sind schon im Jahre 1876 von Hrn. Bouty[2]) angestellt worden. Er hat um permanent magnetisirte Stahlstäbe in einer Spirale Ströme geleitet, welche den magnetisirenden entgegen gerichtet waren, und während des Andauerns derselben die Vertheilung der Momente in dem Stabe durch eine Inductionsspirale bestimmt.

Die Curven, Fig. 2, geben diese Vertheilung je nachdem, wie Hr. Bouty sich ausdrückt, die temporäre Magnetisirung T oder die permanente P überwiegt. Für $T = P$ wäre also das unter Einfluss des entmagnetisirenden Stromes erzeugte Moment in der Mitte des Stabes Null, für $T > P$ negativ, gegen das Ende desselben hin aber positiv. Numerische Daten hierüber sind nicht beigefügt. Es schien demnach zweckmässig, auch diese Punkte etwas näher zu beleuchten. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Auf einem Holzbrett lag eine Spirale von 50 cm Länge, 16 cm äusserem, 7 cm innerem Durchmesser mit ihrer Axe in ostwestlicher Richtung vor dem Spiegelgalvanometer. Zwischen zwei auf die Enden des Brettes aufgesetzten Lagern war axial zur Spirale eine 60 mm lange, innen 1,05 cm weite, aussen polirte Röhre von dünnem Messing befestigt, in welche, der Mitte der Spirale entsprechend, 30 cm lange und 1 cm dicke Stahlstäbe eingeschoben waren, die daselbst durch vorgeschobene Glasstäbe und Korke festgehalten wurden. Auf der Messingröhre verschob sich eine 0,8 cm lange und aussen 1 cm weite Inductionsspirale von dünnem Draht, welche durch mit Kautschuk isolirte Drähte mit den Spiralen

1) G. W., Wied. Ann. 6. p. 510. 1879.

2) Bouty, Ann. sc. de l'école norm. (2) 5. p. 152. 1876. Wiedemann, Electr. 3. p. 528.



des Siegelgalvanometers in Verbindung stand. Die Magnetisirungsspirale war so lang und weit, dass man die magnetische Scheidungskraft für den ganzen Stahlstab fast als constant ansehen konnte. Die durch die Ströme in ihr verursachten Ablenkungen des Magnetspiegels wurden durch einen vor demselben, von dem gleichen Strome durchflossenen, vertical und horizontal zu stellenden Drahtring compensirt, wie ich dies bereits früher[1]) beschrieben habe.

Durch Herunterschlagen des Ringes konnte zugleich aus der dabei erfolgenden Ablenkung des Spiegels die Stromstärke bestimmt, resp. auf ihre Constanz während jeder Versuchsreihe untersucht werden. Auch die Ablenkung durch den in der Spirale magnetisirten Stab wurde durch einen genäherten Magnetstab compensirt. Stets wurde die Intensität des magnetisirenden Stromes durch das Regulirelement langsam bis zur gewünschten Höhe gesteigert und ebenso langsam bis auf Null reducirt, um den Einfluss störender Inductionsströme zu vermeiden. Die Inductionsspirale wurde mittelst eines auf der Messingröhre verschiebbaren und an einem Maassstab befestigten Ringes über die verschiedenen Stellen des Magnetstabes gebracht und dann schnell durch eine Schnur soweit hinausgezogen, dass eine weitere Verschiebung keinen Einfluss mehr hatte.

Diese Versuche wurden angestellt, sowohl während der entmagnetisirende Strom geschlossen war, als auch nach dem Oeffnen desselben.

In den folgenden Tabellen steht unter P_0 das ursprüngliche, dem ganzen Stab ertheilte, aus der directen Ablenkung des Magnetspiegels abgeleitete permanente Moment, unter T_1, P_1, T_2, P_2 u. s. w. die unter dem Einfluss des magnetisirenden Stromes oder nach Aufhebung desselben erzeugten temporären oder permanenten Gesammtmomente desselben, wobei nicht in allen Fällen die correspondirenden Reihen von T und P bestimmt wurden. Die Columne z enthält die Abstände der einzelnen Stellen, über welchen die Mitte der Inductionsspirale lag, von der Mitte des Stabes in Centimetern, die Columnen t und p geben die bei Ver-

1) G. W., Wied. Ann. 27. p. 383. 1886.

schiebung derselben erhaltenen, den temporären und permanenten Momenten der betreffenden Stellen des Stabes entsprechenden Inductionsausschläge des Magnetspiegels.

Von den vielen in dieser Art angestellten Versuchen mag es genügen, nur die folgenden anzuführen. Die übrigen geben damit ganz übereinstimmende Resultate.

I. Harter Stahlstab.

	P_0	T_1	P_1	T_2	T_3	T_4	P_4	T_5	P_5
	425	+143	+236,5	+15	− 5,5	−26	+114	−96	+76
z	p_0	t_1	p_1	t_2	t_3	t_4	p_4	t_5	p_5
−4	153	58	84,5	16	10,5	2	42	−19	28,5
−2	157	64	88,5	21	14,5	8	45	−15	31,5
0	157	65	89,5	22	16	9	45,5	−13	32,5
+2	151	63	85,5	21,5	15,5	9	45	−12,5	32
4	141	56,5	80	19,5	13,5	7	42	−13	30,5
6	128	49	71,5	14,5	9	4	37	−15,5	28,5
8	106	31,5	59,5	7	3,5	−2	31	−18	21,5
10	77	25,5	40,5	1	−1,5	−7	24	−19,5	16,5
12	47	11,5	26,5	−2,5	−5	−8	15	−16	10,5
14	11	2	5,5	−3,5	−3	−3	3	− 5	1,5
16	3	0	1,5	−1,5	−1,5	−0,5	1	− 3	0,5

	T_6	P_6	T_7	P_7	P_8	T_9	P_9
	−153,5	+50	−251	−10,5	−42	−397,5	−92
z	t_6	p_6	t_7	p_7	p_8	t_9	p_9
−4	−37	20	−69	−1,5	−12	−119,5	−30
−2	−33	22	−66	−0,5	−12	−114,5	−30
0	−31	23	−63	−1,5	−10	−113,5	−28
+2	−30	23	−62	−2,5	− 9	−107,5	−26
4	−30	22	−59	−3	− 7	−103,5	−24
6	−30	20	−57,5	−3	− 6	− 98	−21
8	−31	16	−54,5	−3	− 5	− 87,5	−16
10	−29	12,5	−48	−2	− 4	− 73,5	−12
12	−24	7,5	−33	−1	− 2	− 52,5	− 9
14	− 6	1	− 9,5	−0,5	− 0,5	− 14,5	− 1
16	− 3	0	− 3,5	0	0	− 3,5	− 0,5

	T_{10}	T_{11}	P_{11}	T_{12}	P_{12}	T_{13}	P_{13}
	+12,5	+42	−21,5	+118	+20	+297	+111,5
z	t_{10}	t_{11}	p_{11}	t_{12}	p_{12}	t_{13}	p_{13}
−4	3,5	+13	− 5	37	10	97	42,5
−2	3	12	− 4,5	36	10	94	42,5
0	3,5	12	− 4,5	35	10	93	42,5
+2	4	11,5	− 3,5	35	10	90	40,5
4	4	12,5	− 2,5	34,5	10	86	37,5
6	4,5	13	− 1,5	32	9	81	33
8	5,5	13	− 1,5	31	7,5	70	28
10	6,5	10,5	− 1,5	28	6	59	21
12	5,5	8,5	− 0,5	20	3,5	39	12
14	2,5	2	− 0,5	10	0,5	10,5	2
16	0	0	− 0,5	2	0	3	0

IIa. Weicher Stahlstab Nr. 1.

	P_0	T_1	P_1	T_2	P_2	T_3	P_3	T_4	P_4
	386,5	185	246,5	58	164	−14	115	−38	99,5
z	p_0	t_1	p_1	t_2	p_2	t_3	p_3	t_4	p_4
−2	+138,5	+66	+86,5	+23	+57	−1,5	+89,5	−10,5	+33,5
0	139,5	68	87,5	23,5	58	−2	40	−10,5	84,5
+2	138,5	66	86,5	22,5	57	−3	39	−11,3	34
4	130,5	63	84	20,5	54	−4	88	−12,5	32,5
6	121,5	59	77	18	51	−5	36	−12,5	30,5
8	109,5	50	69,5	15	46,5	−6	32	−13	27,5
10	91,5	41	57,5	11,5	38,6	−7	17,5	−12,5	23,5
12	68,5	29	42,5	6,5	29	−6	11	−12,5	19
14	39,5	17	26,5	2	17	−2	13	−11,5	10,5
16	9,5	2,5	4,5	−0,5	8	−1	8	− 8,5	2,5
18	1,2	0	1	−1	0,5	0	0	− 2	0

	T_5	P_5	T_6	P_6	T_7	P_7	P_8	P_9
	−67	81	−148	39	−218	3,5	−28,5	−44,5
z	t_5	p_5	t_6	p_6	t_7	p_7	p_8	p_9
−2	−21	+27	−49,5	+12	−73	−2	−10	−16
0	−21	27,5	−49,5	12,2	−72	−1,5	−10,5	−17,5
+2	−21,2	27	−49,5	11,8	−73	−2	−10,5	−17,5
4	−22	26	−48,5	11,5	−71	−1,3	−10,5	−15,5
6	−21,2	24	−46,5	11,5	−68	−1	−10	−13,3
8	−21	22,5	−43,5	10	−63	−0,5	− 8,5	−11,8
10	−20	19	−39	9	−56	0	− 7	− 9,8
12	−18	15	−33	7	−46	0	− 5,5	− 7
14	−12	10	−22	4,5	−30	−0,5	− 3	− 4
16	− 5	2,5	− 6,5	0	− 9,5	−0,5	− 1,5	− 1
18	− 1	0,7	− 2	0	− 3	−1	− 0	− 1

IIb. Weicher Stahlstab Nr. 2.

	P_0	T_1	P_1	T_2	P_2	T_3	P_3	T_4	P_4	T_5	P_5
	341	148	214	68	159	−13	110	−98	55	−231	−6,5
z	p_0	t_1	p_1	t_2	p_2	t_3	p_3	t_4	p_4	t_5	p_5
−2	120,2	54	75	26	55	−2	38	−30	19	−76	−4
0	122,2	55	75	27	56	−2	39	−31	18	−78	−4
+2	121,2	53	73	26	54	−2	37	−30	17	−76	−5
4	116,2	51	71	25	52	−1	35	−30	17	−74	−5
6	107,2	46,5	67	21	48	−4	33	−30	17	−70	−5
8	93,2	41	60	18	45	−4,5	31	−28	16	−65	−2
10	80,2	32	50	15	37	−5,5	26	−26	14	−58	−1
12	62,2	23	39	10	29	−5	21	−22	11	−49	0
14	37,2	12	25	5	17	−6	14	−16	7	−53	0
16	11,2	1	7	1	4	−3	2	− 6	1	− 8	0
18	2,2	0	2,5	0	0	−2	0	− 1,5	·0	− 2	0

In den beifolgenden Curven Fig. 3^a, 3^b, 4 sind nach den vorstehenden Tabellen die Werthe für den harten Stahlstab und den weichen Stab Nr. 2 graphisch verzeichnet. Als Abscissen dienen die Werthe z, als Ordinaten die Werthe t und

p. Die ausgezogenen Curven entsprechen den Momenten beim Entmagnetisiren, die punktirten denen beim erneuten Magnetisiren.

Aus diesen Daten folgt zunächst für harte Stahlstäbe:

Während des Einflusses entgegengesetzt magnetisirender Kräfte nach einer permanenten Magnetisirung nimmt das Moment der Stäbe an allen Stäben ab, und zwar am Ende stärker, als in der Mitte, sodass bei einer gewissen Stärke der entmagnetisirenden Kraft die Mitte des Stabes noch im Sinne der ursprünglichen Magnetisirung „positiv" magnetisirt erscheint, die dem Ende näher liegenden Theile schon entgegengesetzt, negativ magnetisch sind. Gegen das Ende des Stabes hin nimmt auch diese negative Magnetisirung ab. Ist das Moment des ganzen Stabes auf Null reducirt, so ist er in der Mitte noch positiv, an den Endtheilen negativ. Ist das Moment des mittleren Theiles des Stabes auf Null reducirt, so ist das Gesammtmoment des Stabes, ebenso wie die Momente der Endtheile, negativ.

Bei stärkeren entmagnetisirenden Kräften nimmt dagegen die negative temporäre Magnetisirung der mittleren Theile schneller zu, als die der Endtheile, bis sich allmählich bei noch stärkeren Kräften eine ähnliche Vertheilung der negativen Momente herstellt, wie durch einen gleichgerichteten Strom in einem frisch magnetisirten Stab.

Die permanenten Momente nach Aufheben der entmagnetisirenden Kraft nehmen in ähnlicher Weise ab. Der permanente Gesammtmagnetismus des Stabes ist Null, wenn der temporäre überall negativ und bereits so ziemlich nach den Gesetzen für die temporäre Magnetisirung eines frischen Stabes vertheilt ist. Bei weiterer schwacher Entmagnetisirung sind die permanenten Momente in der Mitte am kleinsten und wachsen gegen das Ende, um an demselben, wie selbstverständlich, Null zu werden. Bei stärkeren Entmagnetisirungen nähert sich die Vertheilung der nunmehr negativen permanenten Momente ebenfalls derjenigen in frisch magnetisirten Stäben.

Bei weichen Stahlstäben erfolgen die Vertheilungen im wesentlichen nach analogen Gesetzen.

Die Erklärung dieser Erscheinungen scheint, wenigstens

in qualitativer Beziehung, keine besonderen Schwierigkeiten zu bieten.

In dem ursprünglich permanent magnetisirten Stab sind alle Molecularmagnete mit ihren z. B. Nordpolen nach einer, etwa der positiven Seite, gewendet, und durch ihre Wechselwirkung sind die Axen der mittleren Molecüle mehr axial gerichtet, als die Endmolecüle. Deshalb kann eine entgegengesetzt wirkende, negativ gerichtete, axiale magnetisirende, nicht zu starke Kraft die mittleren Molecüle weniger aus dieser Lage drehen, als die letzteren; demnach bewahren erstere infolge ihrer stärkeren Wechselwirkung mehr ihre anfängliche positive axiale Lage. Somit können die Endmolecüle umgekehrt, negativ gerichtet werden, während die mittleren noch positiv gelagert sind. Werden aber die entmagnetisirenden Kräfte so stark, dass alle Molecüle des Stabes über die Nulllagen hinaus entgegengesetzt gedreht werden, so stellen sie sich infolge ihrer Wechselwirkung mehr und mehr so ein, wie wenn die entmagnetisirende Kraft für sich von vornherein auf den noch unmagnetischen Stab gewirkt hätte.

Beim Oeffnen des entmagnetisirenden Stromes treten analoge Verhältnisse für den permanenten Magnetismus ein, indem die Molecüle mehr oder weniger in ihre Lagen vor Einwirkung jenes Stromes zurückkehren. Bei schwachen Entmagnetisirungen, wo die mittleren Molecüle noch nicht oder nur wenig über die Nulllagen hinaus temporär in die negativen Lagen gedreht sind, kehren sie infolge dessen nach dem Oeffnen des Stromes wieder in ihre positiven Lagen zurück; auch werden die noch abgelenkten, aber nicht ganz über die Nulllage nach der positiven Seite zurückkehrenden Endmolecüle durch die Wechselwirkung der Theilchen in dieselbe zurückgeführt. Sind aber durch starke entmagnetisirende Kräfte auch die mittleren Theile stark in die negativen Lagen gerichtet worden, sodass sich infolge der Wechselwirkung der Molecüle die Vertheilung des temporären Magnetismus schon der in einem frisch magnetisirten Stabe nähert, so können beim Oeffnen des Stromes jene mittleren, stark gerichteten Theile eventuell nicht mehr in ihre positiven Lagen zurückkehren, sie behalten negative Momente, während dies

die weniger stark gerichteten Molecüle noch thun können, also wiederum positive Momente zeigen. Sind endlich die entmagnetisirenden Kräfte sehr stark, die Molecüle sehr stark negativ gerichtet, und ist somit die temporäre Vertheilung mehr als vorher wie die in einem frischen Stabe, so tritt beim Oeffnen auch dasselbe ein, wie in einem solchen; der ganze Stab ist permanent entgegengesetzt magnetisirt, und zwar in der Mitte am stärksten.

3. Ueber die anomale Magnetisirung.

Wird der einen Eisenkern magnetisirende Strom plötzlich unterbrochen, so behält der Kern häufig ein schwächeres permanentes Moment, als bei allmählicher Unterbrechung. Ist das Dimensionsverhältniss Länge/Dicke des Kernes relativ klein, so ist nach den werthvollen Beobachtungen des Hrn. von Waltenhofen[1]) die Polarität hierbei zuweilen die entgegengesetzte von der, welche man zufolge der Richtung des magnetisirenden Stromes erwarten sollte. Bei langsamem Verschwinden des Stromes zeigt sich die Erscheinung nicht. Sie stimmt ganz mit der zuerst von Savary beobachteten anomalen Magnetisirung von Stahlnadeln, welche sich senkrecht zum Entladungsdraht der Leydener Batterie in verschiedenen Abständen von demselben befinden.

Hr. von Waltenhofen erklärt diese Erscheinung in völliger Uebereinstimmung mit der Annahme um ihren Schwerpunkt drehbarer Molecularmagnete, welche nach der Ablenkung durch den magnetisirenden Strom beim langsamen Oeffnen desselben auch langsam in ihre nach der Seite jener Ablenkung hin liegende permanente Gleichgewichtslage zurückkehren, beim schnellen Oeffnen aber über diese und sogar auch über die neutrale Ruhelage hinausschwingen könnten, und infolge der Reibung dann eine entgegengesetzte Ablenkung behalten.

Indess ist es fraglich, ob die Drehungen der Molecularmagnete nicht überhaupt bei ihrer grossen Reibung in der Masse des Eisens *aperiodisch* erfolgen. Es könnten dann immer noch bei schnellem Schluss des magnetischen Stromes die

---

1) A. v. Waltenhofen, Wien. Ber. 48. 2. Abth. p. 564. 1863.

schneller bewegten Molecularmagnete sich weiter den durch die jeweiligen Kräfte gebotenen Gleichgewichtslagen zudrehen, als bei langsamem Schluss, ohne dass sie dieselbe vollständig erreichen. Letzteres zeigt sich bekanntlich daran, dass beim Erschüttern die temporäre Magnetisirung in beiden Fällen noch steigt. In gleicher Weise würden die Molecularmagnete bei langsamem oder schnellem Oeffnen der permanenten Gleichgewichtslage mehr oder weniger sich zuneigen, ohne auch in diese vollständig überzugehen.[1])

Ehe die Hypothese von Hrn. von Waltenhofen, welcher sich auch Hr. Fromme (l. c.) nach seinen mannigfachen Versuchen anschliesst, als erwiesen oder widerlegt anzusehen ist, muss zunächst der Einfluss der übrigen, eine anomale Magnetisirung möglicher Weise bedingenden Ursachen genau studirt und eliminirt werden. Als solche habe ich deren zwei[2]) angegeben, erstens die in der Magnetisirungsspirale im Moment des Oeffnens, wie bei der Batterieentladung, eventuell oscillatorisch verlaufenden Extraströme, zweitens die Inductionsströme in der Masse des Eisens selbst.

Bei den Versuchen des Hrn. Peuckert[3]) sind die oscillatorischen Entladungen in der Magnetisirungsspirale insofern beseitigt worden, als dieselbe vor dem Oeffnen des hindurchgeleiteten Stromes durch einen kurzen dicken Leiter in sich geschlossen wurde. Die anomale Magnetisirung zeigte sich dennoch, wenn auch nur in einzelnen nicht genau definirbaren Fällen unregelmässig unter den gleichen Bedingungen, während der Rückstand meist Null, selten positiv war. Aehnliche Versuche sind schon früher von Hrn. Fromme[4]) angestellt worden. Es bleibt indess noch der Einfluss der in der Eisenmasse inducirten Ströme zu eliminiren, welcher meines Erachtens nicht ohne weiteres zu vernachlässigen ist.[5])

---

1) Diese Verhältnisse dürften von Hrn. Fromme (Wied. Ann. **33.** p. 236. 1888) nach meinen früheren Ausführungen nicht ganz meinen Ansichten entsprechend aufgefasst worden sein.

2) G. W., Electr. **4.** p. 279. Z. 11—17. 1885; und nicht nur die erste (vgl. Fromme, l. c.).

3) Peuckert, Wied. Ann. **33.** p. 291. 1888.

4) Fromme, Wied. Ann. **5.** p. 345. 1878; **18.** p. 442. 1883.

5) Peuckert, l. c. p. 296.

Die Untersuchung ist deshalb von neuem in meinem Laboratorium aufgenommen worden. Ein Theil der Versuche ist mit grosser Sorgfalt von Hrn. Dr. Plessner ausgeführt worden. Dabei ist das Gebiet der Versuche in der Erwägung erweitert worden, dass, wenn die Erklärung des Herrn v. Waltenhofen richtig wäre, nach Elimination der störenden Einflüsse nicht nur bei plötzlicher Aufhebung schwacher magnetisirender Kräfte eine anomale permanente Magnetisirung zurückbleiben sollte, sondern auch bei schnellem Verschwinden stärkerer Kräfte die Molecüle weiter in ihre magnetischen Lagen zurückschwingen müssten, als bei langsamem Verschwinden, und so das permanente Moment in diesen Fällen vermindert erschiene. Ebenso könnte aus demselben Grunde ein vorhandenes permanentes Moment, welches durch eine magnetisirende Kraft vorübergehend gesteigert würde, beim schnellen Aufheben derselben vermindert werden.

Die verschiedenen Eisenkerne wurden in der Mitte einer 250 mm langen, innen 70 mm, aussen 150 mm weiten Magnetisirungsspirale magnetisirt, welche 10 Schichten von je 60 Windungen von 4 mm dickem, baumwollbesponnenem Kupferdraht enthielt. Die Spirale war bei den ersten Versuchsreihen mit ihrer Axe in ostwestlicher Richtung in einem Abstand von 448 mm von ihrer Mitte vor dem magnetisirten, stark gedämpften Stahlspiegel des vom Verfasser construirten Spiegelgalvanometers horizontal hingelegt. Durch dieselbe wurde ein Strom geleitet, dessen Intensität an einer in den Stromkreis eingeschalteten Tangentenbussole von bekanntem Reductionsfactor gemessen wurde. Derselbe beträgt 3,64. Hieraus konnte die im Innern der Spirale wirkende Scheidungskraft berechnet werden, welche für einen Strom Eins in der Mitte gleich 275,2 ist und sich bis zu 6 cm von derselben in axialer Richtung um etwa 0,5 Proc., in äquatorialer Richtung bis zu 1 cm von der Axe um etwa 3,7 Proc. ändert.

Durch die schon früher beschriebene Compensationsvorrichtung wurde die Ablenkung des Magnetspiegels durch den Strom in der Spirale allein neutralisirt. Die beim Einlegen von Eisenkernen in die Spirale sich ergebenden Ablenkungen desselben wurden an einer 1880 mm vom Magnetspiegel entfernten Scala mittelst Fernrohres abgelesen.

Die ersten Versuche dienten dazu, die Verhältnisse darzulegen, wenn in dem Kerne der Magnetisirungsspirale oscillirende Entladungen auftreten konnten oder nicht. Zuerst wurde hierzu mittelst eines in den Stromkreis eingeschalteten Regulirelementes die Intensität des Stromes auf einen bestimmten Werth gebracht und ebenso langsam auf Null vermindert. Die Maximalintensität des magnetisirenden Stromes sei J, das durch die Ablenkung des Bussolenspiegels in Scalentheilen gemessene permanente Moment der Kerne P_l. — Darauf wurde der Strom langsam auf die gleiche Höhe gesteigert, aber schnell durch Herausheben einer Metallspitze aus einem Quecksilbernapf unterbrochen. Das permanente Moment dabei sei P_s. — Um die Wirkungen oscillirender Entladungen zu untersuchen, wurden bei einer weiteren Beobachtungsreihe die Enden der Magnetisirungsspirale mit den Belegungen einer Batterie von 4 Franklin'schen Tafeln von 3 mm Glasdicke und insgesammt $4 \times 43{,}5 \times 54{,}5 = 94840$ qcm belegter Oberfläche verbunden. Beim Oeffnen des Stromkreises ladet sich dieselbe und entladet sich durch die Spirale. Auch hierbei wurden die permanenten Momente P_{cl} bei langsamem und P_{cs} bei schnellem Oeffnen des Stromkreises bestimmt. — Endlich waren bei einer dritten, ebenfalls mit Anwendung des Condensators in gleicher Weise ausgeführten Reihe die Eisenkerne noch mit einer Metallhülle von Messing von etwa 130 mm Länge und 1 mm Wandstärke umgeben. Die so erhaltenen permanenten Magnetismen seien P_{hl} und P_{hs}. Die Versuche wurden jedesmal 4—8 mal bei nahezu derselben Stromstärke ausgeführt, dann bei entgegengesetzter und endlich wieder bei der früheren Stromrichtung. So ergaben sich u. a. zunächst bei drei Kernen aus massivem Eisen, aus pulverförmigem Eisen (ferrum limatum, welches mit $^1/_3$ seines Gewichtes Schwerspath gemengt war) und aus grob und fein gefeiltem, mit einem gleichen Gewicht Schwerspath gemischtem Stahl die folgenden Werthe. Die temporären Momente, welche bei den etwas wechselnden Stromstärken bei den aufeinander folgenden Versuchsreihen einander nicht ganz gleich sind, sind nicht besonders angegeben.

Massiver Eisenkern. Länge 120 mm, Dicke 20 mm. $J = 0,625$.

P_l	P_s	P_{cl}	P_{cs}	P_{hl}	P_{hs}
−119	−21	−120,8	−21,6	−131	−39,7
−118	−25,5	−122	−24	−132	−43,5
−119	−29	−123,3	−28,2	−134	−45
128	20	119,1	8	127,5	29,7
127	10,5	116	10,9	126,3	29,2
128,8	19,5	116,5	15	126,3	28
−122	−31,5	−126	−22,1	−130	−35,5
−125	−27	−127,8	−26,8	−131,6	−43
−124,5	−25,5	−126	−27	−131,5	−42,5

Pulverförmiger Eisenkern. Länge 120 mm, Dicke 20 mm. Eisen : Schwerspath = 3 : 1. $J = 0,810$.

P_l	P_s	P_{cl}	P_{cs}	P_{hl}	P_{hs}
−67	−67,3	−62,2	−36,7	−60,6	−60,6
−68,7	−69,7	−60,8	−42,3	−62	−61,8
−69	−69,9	−60,7	−53	−62,1	−62,1
50	53,3	50,5	28,7	52,4	55,0
55	56,5	52,8	31,3	56,6	57,0
57,8	57,8	54,1	35,3	58,6	58,6
−55,2	−57,6	−54,8	−35,5	−56,1	−58,1
−60,1	−60,4	−59	−56	−60,5	−60,5
−60,9	−59,9	−59,5	−59,5	−61	−61

Pulverförmiger Stahlkern. Länge 120 mm, Dicke 20 mm. Stahl grob gefeilt: Schwerspath = 1 : 1. $J = 0,916$.

P_l	P_s	P_{cl}	P_{cs}	P_{hl}	P_{hs}
−23,8	−25	−26	−19,1	+25,8	+26,8
−25,7	−25,8	−25,8	−19,7	+27,4	+27,8
−26,1	−26,2	−25,4	−17	+28,4	+28,3
+26,9	+27	+26,2	+20,8	−24,1	−25,1
+27,8	+27,9	+28	+24,4	−26,8	−25,9
+28,6	+28,6	+28,3	+24	−26,4	−26,6
−23	−24,2	−23,6	−15,3	+25,9	+26,8
−24,8	−24,9	−24,7	−19,2	+27,3	+27,8
−25,1	−25	−24,9	−21	+28	+28
−25,2	−25,2	−25,2	−25,9	+28,2	+28,3

Pulverförmiger Stahlkern. Länge 120 mm, Dicke 20 mm. Stahl fein gefeilt: Schwerspath = 1 : 1. $J = 0,907$.

P_l	P_s	P_{cl}	P_{cs}	P_{hl}	P_{hs}
−10,2	−10,3	+ 8,8	+ 6,7	− 9,8	−10
−10,4	−10,4	+ 9,4	+ 6,8	−10,2	−10,1
−10,4	−10,3	+ 9,5	+ 6,3	−10,1	−10,1
+ 9,4	+ 9,8	− 9,5	− 6,4	+ 9,2	+ 9,5
+10,0	+10,2	− 9,7	− 6,9	+ 9,7	+ 9,8
+10,4	+10,4	−10	− 6,8	+ 9,8	+ 9,8
− 9,3	− 9,7	+ 8,9	+ 5,7	− 9,2	− 9,6
− 9,9	−10	+ 9,1	+ 7,1	− 9,8	− 9,8
−10,1	−10	+ 9,2	+ 7,7	−10	−10

Bei anderen Versuchsreihen wurden die Bestimmungen der permanenten Momente P_l und P_s ganz ebenso ausgeführt, nur diente zur Regulirung des Stromes ein in den Schliessungskreis eingefügter Zinkvitriolrheostat. Derselbe bestand aus einem weiten und hohen Glascylinder voll concentrirter Zinkvitriollösung, in welchem eine amalgamirte Zinkplatte stand, vor der sich mittelst einer über mehrere Rollen gehenden Schnur mit Gegengewicht eine daran befestigte, der ersten Platte parallele amalgamirte Zinkplatte in einem Abstand von 1 cm vertical verschieben liess. Die letztere Platte war unten zugespitzt und daselbst mit einem ebenso zugespitzten Stück Filz verbunden. Endlich wurde nach Bestimmung von P_l und P_s auch die Magnetisirungsspirale durch einen Nebenschluss geschlossen. Dazu waren die beiden Zuleitungsdrähte zu derselben durch zwei Quecksilbernäpfe geleitet. Nachdem die temporäre Magnetisirung T erreicht war, wurde ein an einem Hebel befestigter starker amalgamirter Kupferbügel durch Herabfallen eines an demselben befestigten Gewichtes in die Quecksilbernäpfe getaucht. Ein Sperrhaken verhinderte das Zurückspringen des Hebels aus seiner tiefsten Lage. Wurde nachher der Stromkreis völlig geöffnet, so änderte sich der Ausschlag nicht mehr, sodass der Nebenschluss die Zuleitung des Stromes zur Spirale bis auf eine unmerkbar kleine Grösse abschloss. Der so beobachtete permanente Magnetismus sei P_n.

So ergab sich für einen 2 cm dicken, 10 cm langen massiven Kern, für einen gleich grossen, aus lackirten Blumendrähten von 0,3 mm Dicke bestehenden Kern und für einen 2,7 cm dicken, 10,3 cm langen Kern aus einem Gemisch von 2 Vol. ferrum limatum und 1 Vol. Schwerspathpulver:

Massiver Kern.				Drahtbündel.			
T	P_l	P_s	P_n	T	P_l	P_s	P_n
23,9	1	0,9	1	28	0,3	0,8	1,7
68	3,9	3	3,9	73,4	4	4	4,1
134,2	9	5,9	8,7	147,9	7,2	7,2	7,7
201	14	6,4	12,8	232	10,6	10,8	11,3
301	20	8,9	18,7	305	13,3	13,6	13,6
373	24	10,9	23,7	387	15	15	15
439	27,7	12,6	27,7	450	15,1	15	15,2

Kern aus Eisenpulver.

T	P_l	P_s	P_n
38	0,5	0,4	0,4
80,5	3,7	4,0	4,0
140	10,2	10,9	11
155	12	12,4	13

Bei diesen Reihen wurde bei gleicher temporärer Magnetisirung die unter verschiedenen Umständen zurückbleibende permanente Magnetisirung hintereinander je dreimal bestimmt. In allen Fällen stieg dieselbe, wie dies aus anderen Versuchen bekannt ist, bei langsamem Oeffnen ein wenig an. Es geschah dies bei den Drahtbündeln und Kernen von Eisenpulvern auch noch, wenn nach einer langsamen Oeffnung eine schnelle oder eine solche durch Nebenschluss folgte.

Kerne von relativ sehr kleinem Dimensionsverhältniss, von 7,5 cm Länge und 3,7 cm Durchmesser, aus denselben Stoffen ergaben:

Massiver Kern.

T	P_l	P_s	P_n
60	0,8	0,1	0,1
150	0,8	0	0
200	0,6	0	0
275	0,7	0	0
357	1,1	0	0,1
449	1,2	0,2	—
—	3	0,4	0,4

Drahtbündel.

T	P_l	P_s	P_n
70	2,9	3	3
178	6,9	7,1	7,2
253	9,1	9,1	9,5
358	11	11,1	11,5
443	12	12	12,1

Kern aus Eisenpulver,

T	P_l	P_s	P_n
57	1,3	1,5	1,5
127	6,7	7	7
197	12,6	13	13,5
266	18,5	19	19

Aus diesen und vielen ähnlichen Versuchsreihen folgt:

1) Eisenkerne, in denen die Inductionsströme keine weiteren Bahnen finden, also die aus Drahtbündeln bestehenden und pulverförmigen Kerne nehmen bei schnellem Oeffnen des magnetisirenden Stromes nur dann einen schwächeren permanenten Magnetismus an, als bei langsamem. resp. auch, indess unter nicht genau festzuhaltenden Bedingungen, einen anomalen Magnetismus, wenn dabei in der

Magnetisirungsspirale oscillirende Entladungen stattfinden. Dies geschieht z. B. bei Verbindung der Enden derselben mit einem Condensator.

2) Fliessen in den erwähnten Fällen beim Oeffnen des Stromkreises keine oscillirenden Entladungen durch die Spirale, so ist das permanente Moment beim schnellen Oeffnen dem beim langsamen Oeffnen gleich oder ein wenig höher, indem sich dann durch den Oeffnungsfunken ein Theil des dem magnetisirenden Strom gleichgerichteten und die Magnetisirung steigernden Oeffnungsstromes ausgleicht.

3) Wird im obigen Falle die Loslösung der Magnetisirungsspirale von der Säule durch einen Nebenschluss bewirkt, so findet die Ausgleichung des Oeffnungsextrastromes noch vollständiger statt, das permanente Moment erscheint bei schnellem Nebenschluss meist noch etwas grösser.

4) In keinem Fall war unter den ad 2) und 3) erwähnten Umständen bei schneller Schliessung das permanente Moment kleiner, als bei langsamer, auch nicht, wenn erstere auf letztere folgte, vorausgesetzt, dass jedesmal das vorhergehende temporäre Moment das gleiche war. Ein Rückschwingen der Molecüle über die permanente Gleichgewichtslage hinaus, welche dies hätte bedingen können, eine anomale Magnetisirung, war also nicht zu constatiren.

5) Die massiven Eisenkerne bewahren dagegen nicht nur unter Anwendung oscillatorischer Entladungen in der Magnetisirungsspirale, sondern auch ohne dieselben, beim schnellen Oeffnen des magnetisirenden Stromes ein kleineres permanentes Moment, als beim langsamen, ebenso bei Benutzung der Nebenschliessung. Anomale Magnetisirungen wurden zuweilen beobachtet.

In diesem Fall werden in den massiven Eisenmassen selbst Inductionsströme erzeugt, welche in den verschiedenen Schichten derselben verschiedene Dichtigkeit haben und die Abnahme der Magnetisirung oder eine Umkehrung derselben bedingen können. Würde letztere auf eine Rückschwingung der abgelenkten Molecüle über die permanenten Gleichgewichtslagen hinaus zurückzuführen sein, so müsste das gleiche auch bei den Molecülen der Eisendrahtbündel und Eisenpulver geschehen. Auch müsste gerade bei ersteren infolge der

Wechselwirkung der gerichteten Molecüle der Länge nach, welche wegen der Discontinuität der Masse die transversale (entmagnetisirende) Wechselwirkung der Quere nach überwiegt, bei anomaler Stellung der Molecüle infolge des Rückschwingens die anomale Magnetisirung viel stärker hervortreten, als bei massiven Kernen. Dies ist aber mit der Erfahrung nicht in Uebereinstimmung.

Danach dürfte es durchaus nicht ausgeschlossen sein, dass die bisherigen Erfahrungen über anomale Magnetisirung und Verminderung der zu erwartenden permanenten Magnetisirung bei schnellem Oeffnen des magnetisirenden Stromes auf Wirkungen von Inductionsströmen in der Magnetisirungsspirale, wenn in derselben oscillatorische Entladungen auftreten, bez. in der Masse der Eisenkerne beruhen.

Die Bewegungen der magnetischen Molecüle bei der Magnetisirung dürften aperiodisch erfolgen.

Leipzig, Phys. Inst. d. Univ., 12. Februar 1889.

VI. *Eine experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen in überhitztem Wasserdampf; von Rudolf Cohen.*

Es sind in den letzten Jahren experimentelle Arbeiten von Neyreneuf[1]), Beyme[2]) und neuerdings von Hrn. Jaeger[3]) in diesen Annalen veröffentlicht worden, die sich mit der Messung der Schallgeschwindigkeit in gesättigten oder nahezu gesättigten Dämpfen beschäftigen, in der Absicht, aus den Beobachtungen der Schallgeschwindigkeit das Verhältniss der specifischen Wärmen zu berechnen. Die Beziehung, welche dieser Berechnung zu Grunde liegt, lautet:

$$u^2 = g\,k\left(\frac{\partial p}{\partial \varrho}\right)_{t=\text{const.}},$$

wenn u die Schallgeschwindigkeit, g die Beschleunigung der

1) Neyreneuf, Ann. de chim. et de phys. (6) 9. p. 535. 1886.
2) Beyme, Inauguraldiss. Zürich 1884.
3) Jaeger, Wied. Ann. 36. p. 165. 1889.

Schwere, p den Druck, ϱ die Dichte und k das Verhältniss der specifischen Wärmen bedeuten. Unter Zuhülfenahme des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes geht diese Formel über in:

$$u^2 = g\,k\,\tau\,\frac{R_D}{d},$$

wo τ die absolute Temperatur, d die Normaldichte des Dampfes bei 0° und 60 mm Druck und R_L die Constante des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes für trockene Luft bedeuten.

In den erwähnten Versuchen, die alle bei Temperaturen unter 100° angestellt wurden, sind die Abweichungen der Dämpfe vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze so erheblich, dass zur Berechnung der Versuche diese einfache Formel nicht angewandt werden darf. Hr. Neyreneuf sowohl wie Hr. Beyme haben dafür eine unbegründete Correction in Anwendung gebracht, wie es für den letzteren Fall Hr. Jaeger bereits gezeigt hat. Eine strenge Berechnung von k aus der Schallgeschwindigkeit fordert eine Zustandsgleichung, welche die wahre Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur darstellt; aus dieser ist dann $\partial p / \partial \varrho$ zu berechnen und in die erste Gleichung einzusetzen. Hr. Jaeger wandte zur Berechnung seiner Versuche die von Clausius gegebene Gleichung an, die:

$$\frac{p}{R\,\tau} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{A\,\tau^{-n} - B}{(v + \beta)^2}$$

lautet und vier Constanten α, β, A, B enthält. Sie gibt in den wenigen Fällen, in denen sie mit der Erfahrung verglichen werden konnte, die vorhandenen Beobachtungsresultate gut wieder, wie es bei der grossen Zahl der Constanten erwartet werden kann. Sie leidet aber wie die übrigen Zustandsgleichungen, die von Zeuner und anderen aufgestellt worden sind, daran, dass sie bei grösserer Ueberhitzung, bei der sich die Dämpfe bekanntlich dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze sehr gut anschliessen, zu grosse Abweichungen von demselben ergibt. Die Versuche der Herren Beyme, Neyreneuf und Jaeger sind grösstentheils mit Aether und Alkoholdampf ausgeführt und enthalten nur wenig Angaben für Wasserdampf.

Es sollen im Folgenden die Resultate von Versuchen mitgetheilt werden, die auf Anregung von Hrn. Professor Kundt im Strassburger Institut im Jahre 1887 angestellt sind, und die sich auf Wasserdampf bei so grosser Ueberhitzung beziehen, dass das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz unbedenklich angewandt werden darf. Nach den Versuchen von Fairbairn und Tate nähert sich der Ausdehnungscoëfficient des Wasserdampfs bei wachsender Ueberhitzung sehr rasch dem der Luft, und für Dampf, der etwa 10° über die Sättigungstemperatur bei constantem Volumen erhitzt ist, sind dieselben merklich gleich. Da es nun von vornherein wahrscheinlich und auch durch die Herwig'schen[1]) Versuche nachgewiesen ist, dass das Eintreten des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes ein gleichzeitiges ist, so werden die Abweichungen des in dem angegebenen Grade überhitzten Wasserdampfs von dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz zu vernachlässigen sein. Umgekehrt liegt auch der Schluss nahe, dass der Dampf bei den angestellten Versuchen sich wie ein vollkommenes Gas verhalten habe, wenn die unter dieser Voraussetzung berechneten Werthe von k in weiten Temperatur- und Druckgrenzen sich merklich constant zeigen.

Es wurde die Kundt'sche Methode zur Messung der Schallgeschwindigkeit in derselben Weise benutzt, wie sie Strecker[2]) zur Bestimmung von k für Chlor, Brom und Joddampf angewandt hat, sodass ich von einer detaillirten Beschreibung absehe. Als Pulver zur Erzeugung der Staubfiguren diente Kieselsäure, die aus kieselsaurem Kali durch Salzsäure abgeschieden und getrocknet war. Da es zur Berechnung des Grades der Ueberhitzung bei den angestellten Versuchen nur auf eine angenäherte Kenntniss der Dichte des Wasserdampfs ankam, glaubte ich von der hygroskopischen Wirkung der Kieselsäure absehen zu dürfen. Eine gewogene Menge Wassers wurde in einem kleinen Fläschchen mit dünnem Hals, in dem es zuvor gut ausgekocht war, in den Apparat gebracht, das Volumen des Apparats durch eine Wägung mit Wasser angenähert ermittelt und das Fläschchen nach

1) Herwig, Pogg. Ann. 137. p. 29. 1869.

2) Strecker, Wied. Ann. 13. p. 20. 1881.

dem Auspumpen des Apparats mit einer Geissler'schen Luftpumpe durch Schütteln zertrümmert. Die Temperatur wurde wie bei Strecker durch ein Luftthermometer mit grossem Gefäss von 70 cm Länge und 4 cm Durchmesser gemessen, mit dem ich zur Controle vor der Anwendung den Ausdehnungscoëfficienten der Luft zwischen 0° und 100° zu 0,003 657 und 0,003 669 bestimmt hatte.

Zur Berechnung dient die Gleichung:

$$k' = k\left(\frac{l'}{l}\right)^2 \frac{\tau}{\tau'} \frac{d'}{d},$$

in der k nach Röntgen $= 1{,}4053$ gesetzt wurde. Die Feuchtigkeit der Luft wurde mit einem Haarhygrometer gemessen und daraus das specifische Gewicht der Luft berechnet, was nur eine kleine Correction im Werthe von k' ergab. Für d', die Dichte des Wasserdampfes, nahm ich die theoretische Zahl 0,6221; Gay-Lussac fand für den überhitzten Wasserdampf $d' = 0{,}6235$; Regnault 0,6219. In der nun folgenden Tabelle ist die Ueberhitzung angegeben als der Quotient der wirklichen Spannung und der Maximalspannung bei der betreffenden Temperatur; die Rubrik l'/l enthält das Verhältniss der Wellenlängen, das direct gemessen wurde, und zwar den wegen der Ausdehnung des Glases corrigirten Werth; die Rubrik u_t die Schallgeschwindigkeit im Wasserdampf, wie sie sich daraus direct berechnet.

Der für k' gefundene Mittelwerth ist 1,287 mit den Abweichungen von den extremen Werthen $+0{,}033$ $-0{,}035$ Eine Aenderung von k' mit der Temperatur ist aus diesen Versuchen nicht zu erkennen, ebenso wenig eine Abhängigkeit vom Grade der Ueberhitzung, die um das Zehnfache des kleinsten Betrages variirt ist. Berechnet man aus dem Mittelwerth von k' mit Hülfe der Gleichung:

$$c_p = c_v + \frac{R}{E}$$

c_p, so ergibt sich der Werth 0,497, der mit dem Regnault'schen Mittelwerth 0,4805 eine hinreichende Uebereinstimmung zeigt, wenn man bedenkt, dass ein procentisch geringer Fehler in der Bestimmung von k' bei einer Berechnung der einzelnen specifischen Wärmen einen sehr erheblichen Fehler hervorbringt.

Nr. d. App.	Spec. Vol. ccm/g	Cels.-Temp. Luft	Dampf	Ueberhitzung	$\frac{l'}{l}$	u_t	k'
VI	0,614	18,5	144,1	0,7	1,428	491,1	1,252
"	"	18,0	145,6	0,7	1,447	497,2	1,279
"	"	20,5	151,4	0,6	1,442	497,6	1,263
XVIII	0,982	17,4	161,5	0,2	1,473	505,6	1,275
VII	0,590	22,8	163,98	0,4	1,488	515,5	1,319
VI	0,614	21,8	164,4	0,4	1,483	512,9	1,305
VII	0,590	21,9	165,0	0,4	1,491	515,7	1,318
XVI	1,881	25,5	165,3	0,2	1,475	513,3	1,307
VI	0,614	22,7	166,4	0,4	1,468	508,5	1,277
XVIII	0,982	16,3	168,2	0,2	1,489	510,1	1,278
XV	0,904	24,0	175,8	0,2	1,474	507,6	1,267
"	"	31,1	176,6	0,2	1,473	517,4	1,295
"	"	28,0	177,3	0,2	1,476	515,8	1,284
"	0,904	28,5	177,5	0,2	1,479	517,3	1,292
VII	0,590	25,4	179,5	0,3	1,494	519,8	1,295
XVIII	0,982	18,6	181,4	0,1	1,517	521,8	1,297
XV	0,904	26,1	183,8	0,1	1,497	521,5	1,293
"	"	27,2	190,0	0,1	1,502	524,2	1,291
VI	0,614	23,9	201,4	0,5	1,532	534,2	1,292
VII	0,590	24,2	206,1	0,5	1,526	529,9	1,271
"	"	23,8	208,9	0,2	1,546	542,7	1,296
XVI	1,881	21,7	215,6	0,1	1,561	539,8	1,294
IV	1,041	21,3	221,9	0,07	1,569	542,2	1,287
"	"	18,6	222,7	"	1,578	542,8	1,287
"	"	18,7	223,4	"	1,574	541,5	1,278
"	"	20,6	223,9	"	1,574	543,1	1,285
"	"	21,7	224,6	"	1,571	543,2	1,283
"	"	19,7	224,6	"	1,578	543,8	1,281
"	"	20,2	225,5	"	1,574	542,9	1,281
VI	0,614	20,4	254,8	—	1,611	555,5	1,268
VII	0,590	28,3	301,1	—	1,689	590,5	1,320

Hr. Jäger rechnete den von Masson angegebenen Werth mit Hülfe der Clausius'schen Gleichung um und fand für 95° $k' = 1{,}340$; ebenso berechnet ergibt der Mittelwerth, den Hr. Neyreneuf angibt, für 100° 1,377; es ist indessen zu bemerken, dass Hr. Neyreneuf zur Berechnung seines Mittelwerthes aus einer Reihe von Versuchen einzelne auswählt, die ihm das meiste Vertrauen einflössen. Hr. Beyme hat nur einen Versuch mit Wasserdampf angestellt und dabei nur drei halbe Wellenlängen gemessen, sodass ich von einer Umrechnung derselben abgesehen habe. Hr. Jäger endlich erhält im Mittel bei 95° den Werth 1,313 aus drei Versuchen, spricht aber die Vermuthung aus, dass dieser Werth noch zu klein sei, weil der Apparat vielleicht Luft enthalten habe. Andererseits sind seine Versuche bei ziemlich überhitztem Dampf angestellt, das Verhältniss des Druckes

zum Sättigungsdruck betrug 0,5 bis 0,7, sodass es fraglich erscheint, ob die Correctionen, welche die Clausius'sche Gleichung für diesen Fall angibt, nicht zu gross sind, da für Wasserdampf bei dieser Temperatur und dieser Ueberhitzung keine Beobachtungen vorliegen, mit denen die Gleichung von Clausius verglichen werden konnte. Berechnet man meine Versuche mit Hülfe der Clausius'schen Gleichung, so ergibt sich als Mittelwerth 1,333, der sich den Werthen, die die übrigen Beobachter fanden, nähern würde. Aus den im Eingang erwähnten Gründen halte ich aber diese Berechnung für unzulässig.

Berlin, Februar 1889.

VII. *Beitrag zur Theorie der adiabatischen Zustandsänderungen; von A. Ritter.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 7—12.)

Zweite Abtheilung.

§ 6. Rechtfertigung der angewendeten Untersuchungsmethode.

Der in den ersten beiden Paragraphen aufgestellten Theorie wurde die Hypothese zu Grunde gelegt: dass an der Grenze zwischen dem bewegten und ruhenden Theile der Luftsäule beständig eine discontinuirliche Zustandsänderung stattfindet. Diese Hypothese wurde begründet durch die anscheinend zulässige Annahme, dass die Grösse des Widerstandes, welcher dem in einem lufterfüllten (vollkommen glatten) Rohre sich bewegenden Kolben entgegenwirkt, eine Function der Geschwindigkeit desselben ist, dass also dieser Widerstand constant bleibt, wenn die Geschwindigkeit constant bleibt, woraus dann folgt, dass die den Kolben vorwärts schiebende Kraft ebenfalls eine constante Grösse haben muss, wenn die Bewegung des Kolbens gleichförmig erfolgen soll. In diesem Falle wird auch das angrenzende Element der Luftsäule mit constanter Geschwindigkeit sich bewegen, was nur dann möglich ist, wenn der Druck an jeder von den beiden

Endflächen dieses Elements stets dieselbe Grösse hat. Hieraus folgt, dass im weiteren Verlaufe der Bewegung dieses Element wie ein fester Kolben sich verhält, woraus dann ferner folgt, dass in Bezug auf das benachbarte Element dieselbe Annahme zulässig ist — ebenso auch in Bezug auf alle folgenden Elemente des in Bewegung begriffenen Theils der Luftsäule —, dass also dieser Theil als eine homogene Säule zu betrachten ist, an deren Vorderende beständig ein plötzlicher Uebergang aus Ruhe in Bewegung stattfindet.

Die Frage, ob diese Hypothese dem wirklichen Vorgange genau oder nur annäherungsweise entspricht, scheint vorläufig noch der Beantwortung sich zu entziehen. Man kann sich indessen die Möglichkeit denken, dass der in Bewegung begriffene Theil der Luftsäule auf irgend eine Weise vorher künstlich in den hier vorausgesetzten Druck- und Bewegungszustand versetzt wurde. In diesem Falle würde die obige Hypothese des discontinuirlichen Uebergangs für den auf solche Weise hervorgebrachten Anfangszustand in aller Strenge zutreffen, und es würde sich dann nur noch um die Frage handeln, ob die anfangs wirklich existirende Discontinuität auf die Dauer sich erhalten wird, oder ob statt dessen im weiteren Verlaufe des Vorgangs die scharfe Grenze zwischen dem bewegten und dem ruhenden Theile sich verwischen wird. Da jedoch die Umwandlung des discontinuirlichen Uebergangs in einen continuirlichen — falls eine solche überhaupt stattfinden sollte — nur allmählich sich vollziehen kann, so wird die Hypothese des discontinuirlichen Uebergangs dem wirklichen Vorgange jedenfalls um so genauer entsprechen, je kürzer der seit Beginn desselben verflossene Zeitraum war.

Unter allen Umständen erscheint es daher zulässig, zum Zwecke einer ersten Annäherung an die exacte Theorie, die Hypothese des discontinuirlichen Uebergangs provisorisch als Grundlage derselben zu benutzen, mit dem Vorbehalte einer später auszuführenden Modification derselben für den Fall, dass diese Hypothese zu Conflicten mit anderweit als richtig anerkannten Sätzen führen sollte. Als wirksamstes Mittel zur Herbeiführung einer Entscheidung der hier angeregten Frage darf eine mit rücksichtsloser Consequenz bis zu den [illegible] Grenzfällen durchgeführte Anwendung der auf

dieser Grundlage aufzubauenden Theorie betrachtet werden. Hieraus ergeben sich die Gesichtspunkte für die Beurtheilung der in § 3 und § 5 gefundenen Resultate, welche vorläufig nur ein theoretisches Interesse beanspruchen können, schon allein aus dem Grunde, weil dieselben aus der Voraussetzung einer unbeschränkten Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes abgeleitet wurden.

Von hervorragender Wichtigkeit erscheint in dieser Beziehung die Prüfung der Frage, ob bei gleichförmiger Expansion in der That eine Abnahme der Entropie stattfinden kann, wie solche in § 5 aus der obigen Hypothese gefolgert wurde, nach welcher die gleichförmige Compression als eine umkehrbare Zustandsänderung betrachtet werden musste. An die Aufklärung dieser Frage knüpft sich aus dem Grunde ein besonderes Interesse, weil jene Folgerung zu einem Conflicte mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie führen würde.

Nach Clausius[1]) kann für umkehrbare Kreisprocesse dieser Satz ausgedrückt werden durch die Gleichung:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0, \tag{90}$$

in welcher dQ das der Luftmasse bei der absoluten Temperatur T zugeführte Wärmeelement bedeutet, und die Integration über den Verlauf des Kreisprocesses sich erstrecken soll. In der verallgemeinerten Form:

$$\int \frac{dQ}{T} \leqq 0, \tag{91}$$

soll ferner nach Clausius[2]) der betreffende Satz für ganz beliebige Kreisprocesse gelten. Wenn also ein Kreisprocess aufgefunden werden könnte, für welchen das obige Integral einen positiven Werth annimmt — oder ein Kreisprocess, in welchem nach der von Clausius gewählten Ausdrucksweise eine „uncompensirt" bleibende Verwandlung in positivem Sinne vorkommt, so würde ein solcher Process dem verallgemeinerten zweiten Hauptsatze widersprechen. Dass nach der hier aufgestellten und in den vorigen Paragraphen

---

1) Clausius, Mechan. Wärmetheorie. 2. Aufl. 1. p. 93 u. 110.

2) Clausius, Mechan. Wärmetheorie. 2. Aufl. 1. p. 224.

consequent durchgeführten Theorie solche Kreisprocesse in der That möglich sein würden, soll unter einstweiliger Beibehaltung der früher gemachten Voraussetzungen in den folgenden Paragraphen gezeigt werden.

§ 7. Kreisprocesse mit gleichförmiger Compression und Expansion.

Wenn auf den bei gleichförmiger Compression stattfindenden Uebergang der Luftmasse aus dem anfänglichen Ruhezustande in den nächstfolgenden — nach § 1 am Ende des zweiten Verdichtungsprocesses eintretenden — Ruhezustand eine adiabatische Wiederausdehnung folgt, und diese letztere so weit fortgesetzt wird, bis der Druck wieder seine anfängliche Grösse p_0 erreicht hat, so befindet sich die Luftmasse im Augenblicke der Beendigung dieses Vorganges in einem Zustande, bei welchem — wie in § 3 gezeigt wurde — das Volumen v_0' und die absolute Temperatur T_0' beide grösser sind als im Anfangszustande.

Um die Luftmasse aus diesem Endzustande in den Anfangszustand zurückzuführen, muss also eine mit Wärmeentziehung verbundene Compression bewirkt werden. Beispielsweise kann man eine solche Zurückführung durch eine Wärmeentziehung bei constantem Drucke bewerkstelligen, wobei zugleich durch den äusseren Druck p_0 die mechanische Arbeit $p_0(v_0' - v_0)$ auf die Luftmasse (pro Kilogramm übertragen wird). Die Luftmasse hat alsdann einen vollständigen Kreisprocess durchlaufen, dargestellt in Fig. 7 (Taf. VI) durch die Linie $ABCDEA$, in welcher das Stück $ABCD$ die gleichförmige Compression, DE die adiabatische Expansion und EA die mit Wärmeentziehung verbundene Compression bei constantem Drucke veranschaulicht. Die Punkte A, D, E repräsentiren drei verschiedene Ruhezustände; ebenso können die sämmtlichen Zwischenpunkte der Linien DE und EA als Repräsentanten von Ruhezuständen gedeutet werden, insofern man sich die durch diese Linien dargestellten Zustandsänderungen als mit unendlich kleiner Geschwindigkeit stattfindend vorzustellen hat. Auf alle durch die Punkte der Linie DEA repräsentirten Zustände darf daher das Mariotte-G[illegible]'sche Gesetz angewendet werden. Dagegen ist

die Linie $ABCD$ nicht eigentlich als Darstellung einer wirklichen Zustandsänderung zu deuten, sondern nur als Veranschaulichung der Aenderungen, welche das Volumen und der auf den Kolben wirkende äussere Druck bei dem Uebergange aus dem Ruhezustande A in den Ruhezustand D erleiden. Auf die Zwischenpunkte der Linie $ABCD$ findet daher das erwähnte Gesetz keine Anwendung.

Unter Beibehaltung der in dem ersten Zahlenbeispiele des § 3 angenommenen Zahlenwerthe würde man z. B. für den Zustandspunkt D die Werthe erhalten:

$$p_2 = 35{,}002 \,.\, p_0; \qquad v_2 = \frac{v_0}{9{,}044}, \qquad T_2 = 3{,}872\, T_0,$$

und aus Gleichung (48) ergeben sich für den Zustandspunkt E die Werthe:

$$\frac{T_0'}{T_0} = 1{,}378 = \frac{v_0'}{v_0}.$$

Die Wärmequantität, welche der Luftmasse bei dem Uebergange von E nach A (pro Kilogramm) zu entziehen ist, hat also den Werth:

$$(92) \qquad Q = c_p (T_0' - T_0) = 0{,}378\, c_p\, T_0,$$

und das mechanische Aequivalent derselben hat (nach Gleichung 13) die Grösse:

$$(93) \qquad \frac{Q}{A} = 0{,}378 \left(\frac{k}{k-1}\right) R\, T_0 = 1{,}3011\, R\, T_0 .$$

Diese mechanische Arbeit, welche in Fig. 7 (Taf. VI) durch den Ueberschuss des oberhalb der adiabatischen Curve befindlichen schraffirten Flächenstücks über die Summe der beiden unterhalb derselben befindlichen schraffirten Flächenstücke dargestellt erscheint, wurde also während des Kreisprocesses in Wärme umgewandelt, und da in dem Integrale der Gleichung (90) die Grösse dQ ein der Luftmasse zugeführtes Wärmeelement bedeuten sollte, so nimmt für diesen Kreisprocess jenes Integral einen negativen Werth an.

In § 5 wurde gezeigt, dass die der Linie $ABCD$ entsprechende, bei gleichförmiger Compression stattfindende Zustandsänderung eine umkehrbare ist, insofern bei der gleichförmigen Expansion $DCBA$ die Luftmasse genau dieselbe Reihe von Zuständen rückwärts durchlaufen würde. Da die Linien DE und EA ebenfalls umkehrbare Zustands-

änderungen repräsentiren, so folgt hieraus, dass der ganze in Fig. 7 (Taf. VI) dargestellte Kreisprocess ein umkehrbarer Kreisprocess ist; also ein Kreisprocess, welcher von der Luftmasse auch rückwärts durchlaufen werden kann. Man könnte der Luftmasse zunächst bei constantem Drucke p_0 die Wärmequantität Q (pro Kilogramm) zuführen, entsprechend dem Uebergange AE, hierauf die adiabatische Compression ED und dann die gleichförmige Expansion $DCBA$ folgen lassen. Bei diesem letzteren Kreisprocesse würde eine Umwandlung der zugeführten Wärmequantität Q in mechanische Arbeit stattfinden, und das Integral der Gleichung (90) würde für diesen Fall einen positiven Werth annehmen.

Noch einfacher und übersichtlicher gestaltet sich dieser Kreisprocess, wenn die Wärmezuführung bei constantem Drucke durch eine Wärmezuführung bei constanter Temperatur ersetzt wird. Für diesen Fall kann das mechanische Aequivalent der zugeführten und in Arbeit umgewandelten Wärmequantität auf die in Fig. 8 (Taf. VI) angedeutete Weise durch die von der Isotherme des Anfangspunktes A begrenzte Fläche $AFNM$ direct dargestellt werden. Die (in der Figur durch die Fläche $DFNL$ repräsentirte) bei adiabatischer Compression auf die Luftmasse (pro Kilogramm) übertragene Arbeit:

$$\mathfrak{A} = \frac{c_v}{A}(T_2 - T_0) = 7{,}013\, R\, T_0 \tag{94}$$

hat in diesem Falle dieselbe Grösse, wie die (in der Figur durch die Rechteckfläche $LCBM$ dargestellte) bei gleichförmiger Expansion wieder zurückgegebene (in Gleichung 52 berechnete) Arbeit, und das Flächenstück $AFNM$, welches mit dem Ueberschusse des oberhalb der adiabatischen Curve befindlichen schraffirten Flächentheils über den unterhalb liegenden Theil gleichen Flächeninhalt hat, repräsentirt denjenigen Theil der ersteren Arbeit, welcher hier durch Wärmezuführung wieder ersetzt wurde.

Die obigen Beispiele zeigen, dass überhaupt jede gleichförmige Compression oder Expansion als Glied eines umkehrbaren Kreisprocesses angesehen werden kann, welchem der zweite Hauptsatz in der demselben bisher gegebenen Form widersprechen würde — vorausgesetzt, dass jene Compression

oder jene Expansion soweit fortgesetzt wird, bis die anfangs ruhende Luftmasse (im Sinne der mit Bezug auf § 1, Fig. 4, Taf. II, gegebenen Erklärung) einen neuen Ruhezustand erreicht hat. So z. B. würde der in Fig. 7, Taf. II (§ 5) dargestellte Expansionsprocess als Glied eines solchen Kreisprocesses gewählt werden können, insofern nach erfolgter Expansion bis zum Drucke Null durch Wärmezuführung bei constantem Volumen und eine hierauf folgende adiabatische Compression die Luftmasse in ihren Anfangszustand wieder zurückgeführt werden könnte, wobei dann jene Wärmezuführung als eine uncompensirt bleibende Verwandlung für das Integral der Gleichung (90) einen positiven Werth ergeben würde. Dieser letztere Kreisprocess dürfte jedoch als Argument gegen den zweiten Hauptsatz aus dem Grunde nicht geltend gemacht werden, weil hier die Gültigkeit des den obigen Untersuchungen zum Grunde gelegten Mariotte'schen Gesetzes unbedingt als ausgeschlossen betrachtet werden müsste.

Die Frage: ob die hier aus der Hypothese der discontinuirlichen Zustandsänderung — unter Voraussetzung gewisser in Wirklichkeit schwer erfüllbarer Vorbedingungen — gezogenen Schlussfolgerungen geeignet sind, das Vertrauen zu der allgemeinen Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes zu erschüttern, oder ob statt dessen zur Beseitigung des obigen Widerspruchs vielmehr eine Modification jener Hypothese erforderlich sein wird, muss der weiteren Discussion vorbehalten bleiben.

§ 8. Discontinuirliche isothermische Compression.

Der in Fig. 8 (Taf. VI) dargestellte Kreisprocess, durch welchen nach der hier provisorisch als gültig betrachteten Theorie — im Widerspruche zu dem Carnot-Clausius'schen Satze — Wärme direct in Arbeit umgewandelt werden könnte ohne gleichzeitiges Herabsinken einer anderen Wärmequantität von höherer zu niederer Temperatur, zeigt ausserdem noch: dass es theoretisch möglich sein würde, eine Luftmasse ohne Aufwand von mechanischer Arbeit (oder Wärme) zu comprimiren. Wenn nämlich der dem Punkte F entsprechende Zustand als Anfangszustand gewählt würde für die in Fig. 8 (Taf. VI) durch die Linie $FDCBA$ dargestellte Zustandsänderung, so würde der

Punkt A, welcher in der Isotherme des Anfangspunktes F liegt, einen Endzustand repräsentiren, in welchen die Luftmasse übergeführt werden konnte durch die adiabatische Compression FD und die hiernach folgende gleichförmige Expansion $DCBA$, bei welcher letzteren die Luftmasse ein Arbeitsquantum $CBML$ wieder hergab, von derselben Grösse, wie die bei adiabatischer Compression vorher auf dieselbe übertragene Arbeit $DFNL$. Das Volumen konnte also ohne Arbeitsaufwand von der Grösse v_0' bis auf die Grösse v_0 vermindert werden, und zwar in der Weise, dass die Temperatur am Ende des Processes wieder gerade so gross wurde, wie die Anfangstemperatur. Indem man den Endzustand des vorigen als Anfangszustand eines zweiten Processes derselben Art betrachtet und den Process beliebig oft wiederholt sich denkt, erkennt man, dass auf solche Weise die Luftmasse ohne Arbeitsaufwand bis auf ein beliebig kleines Volumen comprimirt werden könnte.

Statt dessen würde man auch den in Fig. 8 (Taf. VI) durch die Linie $FDCBA$ dargestellten Process in beliebig viele Theilprocesse derselben Art zerlegen können, wie die Fig. 9 zeigt, in welcher die auf eine jede adiabatische Compression folgende gleichförmige Expansion — nicht wie in Fig. 8 durch eine aus geradlinigen Strecken zusammengesetzte gebrochene Linie, sondern — der grösseren Deutlichkeit halber nur durch eine punktirte Uebergangslinie angedeutet wurde. Auf jede von den in Fig. 9 durch die Linien FD, F_1D_1, $F_2D_2 \ldots$ repräsentirten adiabatischen Compressionen folgt eine gleichförmige Expansion, bei welcher der constante äussere Gegendruck gerade so gross vorausgesetzt wird, dass der Zeitpunkt, in welchem (nach der mit Bezug auf Fig. 4 Taf. II (§ 1) gegebenen Erklärung) die ganze Luftmasse zum ersten mal wieder in den Ruhezustand gelangt, zusammenfällt mit demjenigen Zeitpunkte, in welchem der Zustandspunkt die Isotherme FA wieder erreichte.

Wenn die Luftmasse zwischen der festen Bodenwand des Rohres und einem beweglichen Kolben eingeschlossen sich befände, so würde die der Compression folgende Wiederausdehnung ein jedesmaliges Zurückweichen des Kolbens bedingen. Statt dessen könnte man die Luftmasse auch (auf

die in Fig. 4, Taf. II § 1, dargestellte Weise) zwischen zwei beweglichen Kolben sich eingeschlossen denken und annehmen, dass der eine Kolben, stets vorrückend, die adiabatische Compression, und der andere, stets zurückweichend, die darauf folgende gleichförmige Expansion vermittelt; oder auch: dass abwechselnd die beiden Kolben ihre Rollen mit einander vertauschen in der Weise, dass der beim ersten Kolbenspiele zurückweichende Kolben beim nächstfolgenden vorrückt und vice versa.

Denkt man sich die Curve der Punkte $D, D_1, D_2 \dots$ unendlich nahe an die Isotherme FA heranrückend, so gelangt, man zu der Vorstellung von der theoretischen Möglichkeit einer ohne Arbeitsaufwand auszuführenden isothermischen Compression, welchem letzteren Ausdrucke noch das Beiwort „discontinuirlich" beigefügt werden könnte, um darauf hinzuweisen, dass hier die Isotherme nicht als continuirliche Linie, sondern als eine Reihe von discreten Punkten aufgefasst werden müsste, in welcher zwischen je zwei unendlich nahe bei einander liegenden Nachbarpunkten die Stetigkeit des Ueberganges eine Unterbrechung erleidet.

Die Möglichkeit einer ohne Arbeitsaufwand auszuführenden Compression würde gleichbedeutend sein mit der Möglichkeit: ein fast unbegrenzt zu nennendes Quantum von mechanischer Arbeit zu gewinnen. Denn jede comprimirte Luftmasse repräsentirt einen disponiblen Arbeitsvorrath, welcher sofort verwendet werden kann, theils auf dem directen Wege der adiabatischen Expansion bis zu der dem Atmosphärendruck entsprechenden Grenze, anderntheils auf indirectem Wege dadurch, dass bei der gleichzeitig eintretenden Abkühlung ein Temperaturgefälle entsteht, durch welches die Verwerthung des in der Atmosphäre enthaltenen Wärmevorraths mittelst calorischer Maschinen ermöglicht wird. In beiden Fällen ist die Wärme der Atmosphäre als die eigentliche Kraftquelle anzusehen, und da die Wärme, welche die Erde von der Sonne erhält, für den Wärmeverlust der Atmosphäre Ersatz leistet, so wäre hiermit zugleich eine indirecte Verwerthung der Sonnenwärme ermöglicht.

In der Behauptung der theoretischen Möglichkeit einer derartigen Verwerthung liegt an sich nichts Widersinniges, da sowohl für die von den Dampfmaschinen und den calori-

schen Maschinen, als auch für die von den Wasserrädern und Windrädern geleistete Arbeit in letzter Instanz die Sonne als Kraftquelle anzusehen ist. Auch steht eine solche Behauptung keineswegs im Widerspruche mit dem Grundgesetze der mechanischen Wärmetheorie. Denn bei der continuirlichen isothermischen Compression gibt die Luftmasse eine Wärmequantität ab, welche, in Arbeit umgewandelt, gerade ausgereicht haben würde zur Leistung der Compressionsarbeit. Einer solchen Umwandlung stand nach der bisher als gültig betrachteten Form des zweiten Hauptsatzes ein Hinderniss entgegen. Durch Einschaltung der gleichförmigen Expansion in den Kreisprocess könnte jedoch nach der hier aufgestellten Hypothese dieses Hinderniss beseitigt werden, und wenn die discontinuirliche isothermische Compression keinen Arbeitsaufwand erfordert, so kann dies einfach dadurch erklärt werden, dass bei diesem Processe die von der Luft abgegebene Wärme direct in Compressionsarbeit umgewandelt wird.

§ 9. Longitudinalschwingungen mit constanter Schwingungsgeschwindigkeit.

Wenn im Inneren eines geschlossenen Rohres zwei durch einen beweglichen (masselosen) Kolben getrennte Luftkilogramme sich befinden — das eine in dem Zustande, welcher dem Punkte A in Fig. 8 (Taf. VI) entspricht, das andere in dem Zustande, welcher dem Punkte D entspricht —, so wirkt gegen den Kolben von der einen Seite der Druck p_0, von der anderen Seite der grössere Druck p_2, und infolge dieses Drucküberschusses wird eine Bewegung des Kolbens nach der Seite des kleineren Druckes hin beginnen, wobei die eine Luftmasse comprimirt wird, während die andere sich ausdehnt. Da ein und derselbe Druck p_1 die Bedingung erfüllt für die gleichförmige Compression der einen und für die gleichförmige Expansion der anderen Luftmasse, so wird die Bewegung des Kolbens eine gleichförmige sein, und am Ende des Kolbenweges wird jede von den beiden Luftmassen denjenigen Zustand als Endzustand erreichen, welcher den Anfangszustand der anderen gebildet hatte. Der Kolben wird infolge dessen umkehren und denselben Weg in der-

selben Weise wieder rückwärts durchlaufen, worauf dann der Vorgang sich wiederholen und der Kolben in dieser Weise fortfahren wird, abwechselnd gleichförmig vorwärts und gleichförmig rückwärts sich zu bewegen, während der Zustandspunkt jeder von den beiden Luftmassen die Linie *ABCD* (Fig. 8, § 7) abwechseld vorwärts und rückwärts durchläuft.

Die Geschwindigkeit dieser gleichförmig hin und her schwingenden Bewegung des Kolbens kann nach den Gleichungen des § 2 und des § 5 berechnet werden. Wenn z. B. als Anfangszustände der beiden Luftmassen die für den ersten Fall des § 3 berechneten, den Indexnummern $n = 0$ und $n = 2$ entsprechenden beiden Ruhezustände gewählt werden, so ist für die erstere von den beiden Luftmassen:

$$\mu_1 = 2{,}442 = \frac{z}{RT_0}$$

zu setzen; man erhält also z. B. für $T_0 = 273^0$ die Werthe: $z = 19500$ m und $u = 620$ m. Wenn statt dessen die den Indexnummern $n = 1000$ und $n = 1002$ entsprechenden beiden Zustände als Anfangszustände gewählt werden, so erhält man auf gleiche Weise die Werthe: $\mu_{1000} = 0{,}000\,016\,7$, $z = 0{,}1337$ m und $u = 1{,}62$ m.

Derartige Longitudinalschwingungen mit constanter Schwingungsgeschwindigkeit könnten nach der hier provisorisch als gültig betrachteten Theorie auch in festen Körpern stattfinden, wie die Figuren 10_a, 10_b ... 10_l (Taf. VI) veranschaulichen, in welchen die verschiedenen Schwingungsphasen der in § 4 als Beispiel gewählten geradlinigen eisernen Stange dargestellt sind. Die erste Fig. 10_a veranschaulicht den ausgereckten Zustand, in welchem die Stange durch die an den beiden Enden wirkenden Zugkräfte anfangs im Gleichgewicht gehalten wurde. Bei plötzlichem Verschwinden dieser beiden Zugkräfte beginnt die Stange, sich zu verkürzen, und zwar zunächst an den beiden Enden, wie Fig. 10_b veranschaulicht. Der grösseren Anschaulichkeit halber sind in dieser Figur, sowie in den folgenden, die ausgereckten und die gestauchten Theile der Stange durch verkleinerte, resp. vergrösserte Dicke gekennzeichnet. Während jede von den beiden Endflächen mit der constanten Geschwindigkeit u der Mitte sich nähert, läuft (wie in § 4 bereits erklärt

wurde) die Grenzfläche zwischen dem ausgereckten und dem spannungslosen Theile in jeder von den beiden Stangenhälften mit der Geschwindigkeit $U = 5000$ m von dem Ende nach der Mitte. Der in Fig. 10_c dargestellte Zustand entspricht dem Augenblicke des Zusammentreffens der beiden Flächen in der Mitte. Jede von den beiden Stangenhälften hat in diesem Augenblicke eine gegen die andere gerichtete Geschwindigkeit u, und infolge dessen beginnt nun in der Mitte eine Stauchung, welche wiederum mit der Geschwindigkeit U an jeder Seite von der Mitte nach dem Ende sich fortpflanzt (Fig. 10_d). In dem Augenblicke, wo die Grenzflächen zwischen den gestauchten und den spannungslosen Theilen die Endflächen erreichen, befindet sich die ganze Stange in momentanem Ruhezustande (Fig. 10_e). In demselben Zeitpunkte beginnt dann die Wiederausdehnung, bei welcher die Stange dieselbe Reihe von Schwingungsphasen rückwärts durchläuft, in der Weise, dass die Phasen f, g, h, i, resp. mit den Phasen d, c, b, a übereinstimmen.

Bei dem in § 4 als Beispiel gewählten Falle einer Länge der Stange von 70000 m würde die ganze Schwingungsperiode 28 Secunden betragen, und wenn die anfängliche Zugspannung 4 kil. pro Quadratmillimeter betrug, so wird jede von den beiden Endflächen mit der constanten Geschwindigkeit $u = 1$ m pro Secunde hin und her laufen, wobei die Länge der Stange um 28 m abwechselnd abnimmt und zunimmt.

In noch höherem Maasse würde die Analogie mit dem oben untersuchten Verhalten der Luftsäule im geschlossenen Rohre hervortreten, wenn die Stange an beiden Enden befestigt wäre, und wenn anfangs die eine Stangenhälfte im ausgereckten, die andere im gestauchten Zustande sich befunden hätte. Beim plötzlichen Verschwinden der äusseren Kräfte, welche die Stange in diesen Anfangszustand (Fig. 11_a) versetzt hatten, wurde zunächst in dem mittleren Stangentheile ein Uebergang aus dem gespannten in den spannungslosen Zustand und aus Ruhe in Bewegung eintreten (Fig. 11_b). In jeder Stangenhälfte wird alsdann die Grenzfläche zwischen dem spannungslosen bewegten und dem gespannten ruhenden Theile nach

dem befestigten Ende hinlaufen. In dem Augenblicke ihrer Ankunft daselbst befindet sich die ganze Stange in gleichförmig fortschreitender Bewegung und im spannungslosen Zustande (Fig. 11_c). Gleichzeitig findet an jedem Ende ein Spannungswechsel statt oder ein Uebergang aus der bisherigen Spannung in die entgegengesetzte, und zugleich eine Umkehr der beiden Grenzflächen, welche nunmehr in der Richtung von dem Ende nach der Mitte hin einander entgegenlaufen (Fig. 11_d). In dem Augenblicke des Zusammentreffens der Grenzflächen werden alsdann die beiden Stangenhälften — in derselben Weise wie bei den obem untersuchten Vorgange die beiden Luftkilogramme — ihre Zustände miteinander ausgetauscht haben (Fig. 11_e), worauf dann die Fortsetzung der schwingenden Bewegung ebenfalls in derselben Weise wie oben stattfinden wird — in der Weise nämlich, dass der in Bewegung begriffene Theil stets mit der constanten Geschwindigkeit u fortschreitet. Nach § 4 würde z. B. bei einer eisernen Stange diese Geschwindigkeit 1 m pro Secunde betragen, wenn die Anfangsspannungen, resp. $\pm$ 4 kg pro Qudratmillimeter betrugen.

Auf analoge Weise kann man sich diejenige Bewegung veranschaulichen, welche eine frei im Raume schwebende elastische Stange ausführt, wenn an der einen Endfläche eine schiebende (oder ziehende) Kraft gewirkt hatte, welche in dem Augenblicke, wo die längs der Stange sich fortpflanzende Druck- (oder Zug-)Wirkung das jenseitige Ende erreichte, plötzlich aufhörte zu wirken (Fig. 12). Die Stange wird alsdann eine — der Bewegung eines kriechenden Wurms vergleichbare — Art von „peristaltischer“ Bewegung ausführen, bei welcher abwechselnd das Vorderende und das Hinterende resp. gleichförmig fortschreitet und im Ruhezustande sich befindet, während der Schwerpunkt mit unverändert bleibender Geschwindigkeit stetig vorrückt. In Fig. 12 sind bei den in gleichförmig fortschreitender Bewegung begriffenen Stangentheilen die Geschwindigkeitsgrössen angegeben, während der ruhende Stangentheil durch das Fehlen der Geschwindigkeitsangabe als solcher gekennzeichnet ist. Die relative Bewegung der Stangenmasse in Bezug auf ihren Schwerpunkt stimmt überein mit der in Fig. 10 dargestellten Bewegung, und der

Unterschied zwischen den beiden Vorgängen würde ganz verschwinden, wenn bei jenem (in Fig. 10 dargestellten) Vorgange der ganze Raum, in welchem derselbe stattfindet, mit der Geschwindigkeit u in der Längenrichtung der Stange eine gleichförmig fortschreitende Bewegung ausführte.

Mag die hier aufgestellte Hypothese der discontinuirlichen Zustandsänderung genau oder nur annäherungsweise dem wirklichen Vorgange entsprechen — auf alle Fälle empfiehlt sich die aus jener Hypothese abgeleitete Theorie durch die Anschaulichkeit des Bildes, welches dieselbe liefert von der Fortpflanzung der Zustandsänderungen im Inneren eines elastischen Körpers, und wenn bei genauerer Untersuchung später sich ergeben sollte, dass dieses Bild nur annäherungsweise der Wirklichkeit entspricht, so wird diese Theorie dennoch in manchen Fällen mit Vortheil angewendet werden können — in solchen Fällen nämlich, wo es sich nur um eine zum Zwecke einer vorläufigen Orientirung auf diesem Gebiete auszuführende Voruntersuchung handelt.

VIII. *Ueber einige neue Linsenformeln;*
von A. Gleichen.

(Hierzu Taf. VI Fig. 13—16.)

Im 35. Bande dieser Annalen habe ich die Grundgesetze der Brechung ebener Strahlensysteme angegeben. Es wird von Interesse sein, nach den dort angedeuteten Principien die Brechungserscheinungen des Lichtes durch eine Linse näher zu verfolgen. Speciell für den Fall einer sehr dünnen Linse ergibt sich eine einfache Formel, welche genau die Lage des Bildes bestimmt, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Formeln, die nur eine ziemlich schwache Annäherung zulassen.

An der oben angedeuteten Stelle hatten wir gefunden, dass, wenn ein unendlich dünner Strahlenkegel, dessen Brennweiten f_1 und f_2 sind, an einer Fläche gebrochen wird, und

man die Entfernungen des leuchtenden Punktes und des Bildpunktes von dieser Fläche mit a und b bezeichnet, alsdann die folgende Gleichung gilt:

$$\frac{f_1}{a} + \frac{f_2}{b} = 1, \tag{1}$$

wo:
$$f_1 = \frac{\varrho \cos \alpha}{1 - \frac{d\alpha}{d\beta}}, \quad f_2 = -\frac{\varrho \cos \beta}{1 - \frac{d\alpha}{d\beta}} \cdot \frac{d\alpha}{d\beta} \text{ war.}$$

Hier bedeutete ϱ den Krümmungsradius an dem betreffenden Punkte, und α und β die Winkel, welche der einfallende und gebrochene Strahlenkegel in demselben Sinne mit derjenigen Richtung der Normalen bilden, welche den Krümmungsmittelpunkt in sich enthält. Das Gesetz der Brechung ist hierbei willkürlich.

In Fig. 13, wo L den leuchtenden Punkt und S das Bild desselben darstellen, wäre nach dem oben angegebenen Sinn der Zählung $\sphericalangle MAL = \alpha$ und der überstumpfe Winkel $MAS = \beta$. Um uns der in der geometrischen Optik zumeist gebräuchlichen Bezeichnungsweise anzuschliessen, setzen wir $\sphericalangle NAL = \alpha$ und $\sphericalangle SAM = \beta$. Alsdann ist in den oben aufgestellten Formeln α und β entsprechend durch $\pi - \alpha$ und durch $\pi - \beta$ zu ersetzen, und man erhält:

$$f_1 = \frac{\varrho \cos \alpha}{\frac{d\alpha}{d\beta} - 1}, \qquad f_2 = \frac{\varrho \cos \beta}{\frac{d\alpha}{d\beta} - 1} \cdot \frac{d\alpha}{d\beta}. \tag{2}$$

In Fig. 14 sei ein unendlich dünner Strahlenkegel dargestellt, welcher einen von zwei Kugelflächen eingeschlossenen Raum durchdringt. L sei der leuchtende Punkt, S das Bild desselben infolge der ersten Brechung und L' das Bild von L nach der Brechung an beiden Flächen. Es kann nun offenbar S sowohl als Bild von L, sowie auch als Bild von L' aufgefasst werden.

Bezeichnen wir jetzt alle auf die zweite Brechung bezüglichen Grössen durch gestrichene Buchstaben, so ergibt die zweimalige Anwendung der Formel (1):

$$\frac{f_1}{a} + \frac{f_2}{b} = 1, \qquad \frac{f_1'}{a'} + \frac{f_2'}{b'} = 1, \tag{3}$$

und man hat gemäss Formel (2):

$$(4)\quad \begin{cases} f_1 = \dfrac{\varrho\cos\alpha}{\dfrac{d\alpha}{d\beta}-1}, & f_2 = \dfrac{\varrho\cos\beta}{\dfrac{d\alpha}{d\beta}-1}\cdot\dfrac{d\alpha}{d\beta}, \\ f_1' = \dfrac{\varrho'\cos\alpha'}{\dfrac{d\alpha'}{d\beta'}-1}, & f_2' = \dfrac{\varrho'\cos\beta'}{\dfrac{d\alpha'}{d\beta'}-1}\cdot\dfrac{d\alpha'}{d\beta'}, \end{cases}$$

Bezeichnet man den Weg des Strahles innerhalb der Linse AA' durch E, so hat man, wie Fig. 14 lehrt:

$$AS + A'S = E \quad \text{oder} \quad b + b' = E.$$

Setzt man die aus (3) entnommenen Werthe für b und b' in die letzte Gleichung ein, so wird:

$$(5)\qquad \frac{f_2}{1-\dfrac{f_1}{a}} + \frac{f_2'}{1-\dfrac{f_1'}{a'}} = E.$$

Die letzte Gleichung lehrt die Entfernung $A'L' = a'$ des Bildes L' von der zweiten brechenden Fläche finden.

Für den Fall der einfachen Brechung hat man $\sin\alpha = n\sin\beta$, also $d\alpha/d\beta = n(\cos\beta/\cos\alpha)$. Betrachtet man Centralstrahlen, so wird $\alpha = \beta = 0$ und $(d\alpha/d\beta)_0 = n$. Die Formeln (4) geben für diesen Fall:

$$f_1 = \frac{\varrho}{n-1}, \quad f_2 = \frac{n\varrho}{n-1}, \quad f_1' = \frac{\varrho'}{n-1}, \quad f_2' = \frac{n\varrho'}{n-1},$$

und die Formel (5) geht nach leichter Transformation in die bekannte Gleichung über:

$$\frac{1}{\dfrac{n-1}{\varrho} - \dfrac{1}{a}} + \frac{1}{\dfrac{n-1}{\varrho'} - \dfrac{1}{a'}} = E,$$

wo E jetzt die Dicke der Linse bedeutet.

Eine besonders einfache und deshalb wichtige Beziehung liefert uns Gleichung (5), wenn wir von der Dicke der Linse absehen. Alsdann können wir $E = 0$ setzen, und man erhält:

$$\frac{f_2}{1-\dfrac{f_1}{a}} + \frac{f_2'}{1-\dfrac{f_1'}{a'}} = 0 \quad \text{oder:} \quad \frac{f_1' f_2}{f_2 + f_2'}\cdot\frac{1}{a} + \frac{f_1 f_2'}{f_2 + f_2'}\cdot\frac{1}{a'} = 1.$$

Bezeichnet man mit F und F' die Brennweiten des Strahlenbündels, so wird die letzte Gleichung:

$$(6)\qquad \frac{F}{a} + \frac{F'}{a'} = 1,$$

und man hat:

$$(7) \qquad F = \frac{f_1' f_2}{f_2 + f_2'}, \qquad F' = \frac{f_1 f_2'}{f_2 + f_2'},$$

wo die Grössen f die unter (4) angegebenen Werthe haben.

Es ist jetzt unsere Absicht, die Lage des sogenannten auffangbaren Bildes zu finden, welches die Linse von dem leuchtenden Punkte L entwirft. Wir müssen also die Spitze der kaustischen Fläche suchen, welche durch die von L ausgehenden Strahlen nach der Brechung gebildet wird. Zunächst muss man bemerken, dass diese Spitze L' auf der Geraden LO', Fig. 15, liegt, welche durch den optischen Mittelpunkt gezogen ist. Denn der Strahl LO allein wird durch die Brechung nicht abgelenkt, indem die durch die erste Brechung erzeugte Richtungsveränderung durch die zweite Brechung wieder aufgehoben wird. Wir brauchen also, um L' zu finden, nur das Bild von L zu suchen, welches der Strahlenkegel LO entwerfen wird. Für diesen ist nun $\beta = \beta'$ und $\alpha = \alpha'$, und die Gleichungen (4) ergeben infolge dessen:

$$f_1' = \frac{\varrho'}{\varrho} f_1, \quad f_2' = \frac{\varrho'}{\varrho} f_2.$$

Setzt man diese Werthe für f_1' und f_2' in die Werthe für F und F' in Gl. (7) ein, so wird:

$$F = \frac{\varrho' f_1}{\varrho + \varrho'}, \quad F' = \frac{\varrho' f_1}{\varrho + \varrho'},$$

wodurch Gl. (6) die Form annimmt:

$$(8) \qquad \frac{1}{a} + \frac{1}{a'} = \frac{\varrho + \varrho'}{\varrho \cdot \varrho'} \frac{\frac{d\alpha}{d\beta} - 1}{\cos \alpha},$$

indem noch für f_1 der Werth $\varrho \cos \alpha / (d\alpha / d\beta) - 1$ gesetzt ist.

Nennen wir noch B die Brennweite des durch Gl. (8) charakterisirten Strahlenbündels, so kann man setzen:

$$(9) \qquad \frac{1}{a} + \frac{1}{a'} = \frac{1}{B},$$ und man hat:

$$(10) \qquad \frac{1}{B} = \left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right) \frac{\frac{d\alpha}{d\beta} - 1}{\cos \alpha}.$$

Die Gleichung (9) ist deshalb bemerkenswerth, weil sie für eine beliebige Lage des leuchtenden Punktes gilt und ausserdem unabhängig ist von einem speciellen Gesetze der Brechung. Nur muss man beobachten, dass die Grösse B sich ändert mit der Stellung des leuchtenden Punktes.

Für das Brechungsgesetz $\sin\alpha = n \sin\beta$ wird Gl. (10):

$$\frac{1}{B} = \left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right)\frac{n\cos\beta - \cos\alpha}{\cos\alpha^2},$$

und Gl. (9) ergibt:

$$(11) \qquad \frac{1}{a} + \frac{1}{a'} = \left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right)\frac{n\cos\beta - \cos\alpha}{\cos\alpha^2}.$$

Ist in Fig. 15 $OL = a$ und $\measuredangle BOL = \alpha$ gegeben, so erhält man aus der letzten Gleichung die Strecke $OL' = a'$ und damit die Lage des Bildpunktes L', vorausgesetzt, dass die Radien ϱ und ϱ' bekannt sind.

Nach der in den Lehrbüchern gewöhnlich angegebenen Construction des Bildpunktes L' von L hat man bekanntlich (Fig. 16) die Gerade LO zu ziehen. Legt man dann noch durch L eine Parallele zur optischen Axe BB', welche die Linse in C schneidet, und zieht durch C und den Fokus F eine Gerade, so soll diese die Gerade LO in dem gesuchten Punkte L' schneiden. Setzt man wieder $OL = a$, $OL' = a'$, $OF = f$, $\measuredangle LOB = \alpha$, so ist $LC = a\cos\alpha$. Aus der Aehnlichkeit der Dreiecke LCL' und OFL' folgt nun:

$$\frac{a + a'}{a'} = \frac{a\cos\alpha}{f},$$

wo f die Brennweite für die Centralstrahlen bedeutet. Also erhält man:

$$(12) \qquad \frac{1}{a} + \frac{1}{a'} = \frac{\cos\alpha}{f}.$$

Die Grösse $1/f$ hat bekanntlich für sehr dünne Linsen den Werth:

$$\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right)(n - 1).$$

Ein Blick auf die Formel (11) zeigt, dass die Formel (12), welche der herkömmlichen Construction entspricht, nur eine rohe Annäherung an die Wahrheit ist.

Bemerken wollen wir noch, dass die Gl. (11) auch aufgefasst werden kann als die Gleichung der Bildcurve, welche von einer vor der Linse befindlichen leuchtenden Curve durch die Brechung erzeugt wird. a' und α stellen alsdann die Polarcoordinaten vor, indem a als eine bekannte Function von α betrachtet wird, welche von der Gestalt der leuchtenden Curve abhängig ist.

Berlin, im März 1889.

IX. *Ueber die Beziehung der Hertz'schen Versuche zu gewissen Problemen der Optik;* *von Walter König.*

Im 34. Bande dieser Annalen, p. 155, hat Hr. Hertz eine Beschreibung der experimentell gefundenen Vertheilung der electrischen Kraft um eine geradlinige electrische Schwingung herum gegeben und im 36. Bande p. 1 eine Berechnung dieser Erscheinungen auf Grund der Maxwell'schen Theorie angestellt. Die von ihm entwickelten Formeln sind seitdem mehrfach Gegenstand der Discussion gewesen.[1]) Es ist aber dabei, soviel ich sehe, noch nicht auf die Beziehungen hingewiesen worden, welche zwischen diesen Formeln und gewissen Formeln der elastischen Optik bestehen, die schon vor 40 Jahren von Stokes abgeleitet worden sind. In seiner bekannten Abhandlung: „On the Dynamical Theory of Diffraction"[2]), hat nämlich Stokes das dem genannten electrischen Probleme genau entsprechende Problem der elastischen Lichttheorie ausführlich durchgearbeitet, das Problem der Vertheilung der Lichtschwingungen ihrer Grösse und Richtung nach um eine in einem Punkt gegebene geradlinige elastische Schwingung als Lichtquelle herum. Bei der Gleichheit der Differentialgleichungen, die in beiden Problemen zu lösen sind, sollte man auch eine entsprechende Gleichheit der Lösungen selbst erwarten. Allein bei genauerer Vergleichung der schliesslichen Ergebnisse der Formelentwickelung in den beiden Fällen findet man, dass für die Glieder höherer Ordnung, die ja für die Erklärung der Hertz'schen Versuche eine so bedeutende Rolle spielen, eine befremdliche Abweichung zwischen den Formeln von Stokes und Hertz besteht. Da die Stokes'sche Abhandlung stets als eine Arbeit von grundlegender Bedeutung für derartige Probleme betrachtet worden ist, dürfte es wohl angemessen erscheinen, näher zu

---

1) Vgl. Nat. **39.** p. 486, 558, 583. 1889.

2) Stokes, Trans. Cambr. Phil. Soc. **9.** p. 1. 1850; Math. and Phys. Papers. **2.** p. 243.

erörtern, worin die Abweichung der beiden Formeln besteht, und woher sie rührt.

Die Grundgleichungen, denen die Lösungen jedenfalls genügen müssen, lauten in der bekannten Form der elastischen Optik:

$$(1)\quad \begin{cases} \frac{d^2u}{dt^2} = b^2 \Delta u; \qquad \frac{d^2v}{dt^2} = b^2 \Delta v; \qquad \frac{d^2w}{dt^2} = b^2 \Delta w; \\ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \end{cases}$$

wobei u, v, w die Verrückungen, b die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bedeutet. Setzt man:

$$(2)\qquad b = \frac{\lambda}{T}, \qquad m = \frac{2\pi}{\lambda}; \qquad n = \frac{2\pi}{T},$$

so kann man die Lösung der Gleichungen (1) mit Hrn. Hertz in der Form ansetzen:

$$(3)\quad \begin{cases} u = -\frac{d^2\Pi}{dx\,\partial z}, \quad v = -\frac{d^2\Pi}{dy\,\partial z}, \quad w = +\Delta\Pi - \frac{d^2\Pi}{dz^2}, \\ \Pi = \frac{C}{r}\sin(mr - nt). \end{cases}$$

Setze ich noch zur Abkürzung: $mr - nt = \vartheta$, so ist:

$$(4)\quad \begin{cases} u = \frac{C.x.z}{r^3}\left\{m^2 \sin\vartheta + \frac{3m}{r}\cos\vartheta - \frac{3}{r^2}\sin\vartheta\right\}, \\ v = \frac{C.y.z}{r^3}\left\{m^2 \sin\vartheta + \frac{3m}{r}\cos\vartheta - \frac{3}{r^2}\sin\vartheta\right\}, \\ w = \frac{C}{r}\left\{-m^2\sin\vartheta - \frac{m}{r}\cos\vartheta + \frac{1}{r^2}\sin\vartheta + \frac{z^2}{r^2}m^2\sin\vartheta \right. \\ \qquad \left. + \frac{3m}{r}\frac{z^2}{r^2}\cos\vartheta - \frac{3}{r^2}\frac{z^2}{r^2}\sin\vartheta\right\}. \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen wäre nun nachträglich abzuleiten, welcher erregenden Bewegung im Anfangspunkte diese Lösung entspräche. Stokes führt umgekehrt die für den Anfangspunkt aufgestellten Bedingungen von vornherein in die Entwickelung der Lösung ein. Er gibt die Gleichungen in etwas anderer Form, indem er für jeden Punkt als X-Axe den Radius r und als Z-Axe diejenige zum Radius senkrechte Gerade betrachtet, welche in der durch den Radius und die gegebene geradlinige Schwingung im Anfangspunkte hindurchgelegten Ebene liegt. Bedeutet noch α den Winkel

zwischen r und der Richtung der erregenden Schwingung, und D die Aetherdichte, so sind die Verrückungen nach Stokes:

$$(5)\begin{cases} \xi = \frac{c\,.\,\lambda\cos\alpha}{4\pi^2 D b^2 r^2}\cos\frac{2\pi}{\lambda}(bt-r) - \frac{c\lambda^2\cos\alpha}{4\pi^3 D b^2 r^3}\sin\frac{\pi r}{\lambda}\cdot\cos\frac{2\pi}{\lambda}\left(bt-\frac{r}{2}\right), \\ \eta = 0, \\ \zeta = \frac{c\,.\sin\alpha}{4\pi D b^2 r}\sin\frac{2\pi}{\lambda}(bt-r) - \frac{c\lambda\,.\sin\alpha}{8\pi^2 D b^2 r^2}\cos\frac{2\pi}{\lambda}(bt-r) \\ \qquad + \frac{c\lambda^2\sin\alpha}{8\pi^3 D b^2 r^3}\sin\frac{\pi r}{\lambda}\cdot\cos\frac{2\pi}{\lambda}\left(bt-\frac{r}{2}\right). \end{cases}$$

Dies die Lösung, wenn im Anfangspunkt der Coordinaten eine geradlinige Schwingung gegeben ist, deren Geschwindigkeit $= c\,.\sin 2\pi bt/\lambda$ ist. Es ist zu bemerken, dass Stokes die vollständige Lösung in zwei Theile theilt; der eine hängt von den im Anfangspunkte gegebenen Geschwindigkeiten, der andere von den im Anfangspunkte gegebenen Verrückungen ab; der zweite ist in einfacher Weise aus dem ersten abzuleiten. Die Gleichungen (5) würden dem ersten Theile entsprechen. Bildet man die Lösungen für den Fall, dass im Anfangspunkte Verrückungen von der Form:

$$-\frac{c\lambda}{2\pi b}\cdot\cos\frac{2\pi bt}{\lambda}$$

gegeben sind, so erhält man genau dieselben Gleichungen.

Um die Gleichungen (5) mit den Gleichungen (4) vergleichen zu können, muss ein anderes Coordinatensystem eingeführt werden. Ich nehme die Richtung der Schwingung im Anfangspunkte als Z-Axe; die Verrückungscomponente in dieser Richtung sei w. Um diese Axe herum ist alles symmetrisch; die Componente der Verrückung in der zur Z-Axe senkrechten Ebene soll mit p bezeichnet werden, sodass:

$$p^2 = u^2 + v^2; \qquad \cos\alpha = \frac{z}{r}; \qquad \sin\alpha = \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{r}.$$

Dann ist:

$$p = \xi\,.\sin\alpha - \zeta\,.\cos\alpha \quad \text{und} \quad w = \xi\,.\cos\alpha + \zeta\,.\sin\alpha.$$

Setzt man noch:

$$\frac{cT^2}{16\pi^3 D} = C,$$

so erhält man durch Einführung der Werthe von ξ und ζ in die obigen Gleichungen und durch zweckentsprechende Umformungen:

$$
(6) \begin{cases}
u = C\frac{x.z}{r^3}\left\{m^2 \sin\vartheta + \frac{3m}{r}\cos\vartheta - \frac{3}{r^2}\sin\vartheta - \frac{3}{r^2}\sin nt\right\}, \\
v = C\frac{y.z}{r^3}\left\{m^2 \sin\vartheta + \frac{3m}{r}\cos\vartheta - \frac{3}{r^2}\sin\vartheta - \frac{3}{r^2}\sin nt\right\}, \\
w = \frac{C}{r}\left\{-m^2\sin\vartheta - \frac{m}{r}\cos\vartheta + \frac{1}{r^2}\sin\vartheta + \frac{z^2}{r^2}m^2\sin\vartheta \right. \\
\qquad \left. + \frac{3m}{r}\frac{z^2}{r^2}\cos\vartheta - \frac{3}{r^2}\frac{z^2}{r^2}\sin\vartheta + \frac{1}{r^2}\sin nt - \frac{3}{r^2}\frac{z^2}{r^2}\sin nt\right\}.
\end{cases}
$$

Die Gleichungen unterscheiden sich von den Gleichungen (4) nur dadurch, dass noch gewisse Glieder höherer Ordnung — ich will sie mit „g“ bezeichnen — hinzugetreten sind, nämlich die Glieder:

$$
(7) \begin{cases}
g_u = -\frac{3Cxz}{r^5}\sin nt = \frac{\partial}{\partial x}\left(-C\sin nt \cdot \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\right), \\
g_v = -\frac{3Cyz}{r^5}\sin nt = \frac{\partial}{\partial y}\left(-C\sin nt \cdot \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\right), \\
g_w = +\frac{C}{r^3}\sin nt - \frac{3Cz^2}{r^5}\sin nt = \frac{\partial}{\partial z}\left(-C\sin nt \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}\right).
\end{cases}
$$

Sie stellen eine Bewegung dar, die sich gewissermassen mit unendlich grosser Geschwindigkeit durch den Raum verbreitet.

Es ist nun sehr leicht, zu beweisen, dass diese aus den Stokes'schen Formeln durch eine einfache Umformung gewonnenen Ausdrücke der Verrückungen jedenfalls keine Lösungen der Gleichungen (1) darstellen. Da nämlich die Gleichungen (4), wie aus ihrer Herleitung unmittelbar ersichtlich ist, den Grundgleichungen (1) genügen, so könnten die Gleichungen (6) ihnen nur dann ebenfalls genügen, wenn auch die überschüssigen Glieder: g_u, g_v, g_w eine Lösung jener Gleichungen (1) darstellen. Das ist aber nicht der Fall; denn es ist:

$$\frac{d^2 g_u}{dt^2} = -n^2 g_u; \quad \frac{d^2 g_v}{dt^2} = -n^2 g_v; \quad \frac{d^2 g_w}{dt^2} = -n^2 g_w;$$

dagegen: $$\Delta g_u = \Delta g_v = \Delta g_w = 0.$$

Diese letztere Thatsache deutet darauf hin, dass die Form dieser Glieder, abgesehen von dem Factor $\sin nt$, vielmehr der Lösung eines statischen Problems entspricht.

Nicht so einfach ist es, nachzuweisen, wodurch diese Abweichung in den Stokes'schen Formeln herbeigeführt worden ist. Die Ableitung dieser Formeln ist sehr verwickelt und wenig übersichtlich. Bei genauerer Durchsicht scheint es jedoch, als ob der Grund für das Auftreten der überzähligen Glieder im Endergebniss schon im ersten Ansatze der Lösung zu suchen sein dürfte. Dieser Ansatz vollzieht sich nämlich bei Stokes nach folgendem Schema.

Es werden nachstehende Ausdrücke gebildet:

$$(8) \qquad 2\omega' = \frac{d\zeta}{dy} - \frac{d\eta}{dz}; \qquad 2\omega'' = \frac{d\xi}{dz} - \frac{d\zeta}{dx}; \qquad 2\omega''' = \frac{d\eta}{dx} - \frac{d\xi}{dy}.$$

Daraus ergibt sich mit Hülfe der Incompressibilitätsbedingung:

$$\Delta\xi = 2\left(\frac{d\omega''}{dz} - \frac{d\omega'''}{dy}\right).$$

Sind nun ω', ω'', ω''' Functionen, die innerhalb eines gewissen Raumes V bestimmte Werthe haben und ausserhalb verschwinden, so lassen sich die Ausdrücke für die Verrückungen ξ, η, ζ unter Anwendung eines bekannten Satzes der Potentialtheorie in der Form schreiben:

$$\xi = \frac{1}{2\pi}\iiint\left(\frac{d\omega'''}{dy} - \frac{d\omega''}{dz}\right)\frac{dV}{r},$$

oder mit einer leichten Umformung:

$$(9) \qquad \xi = \frac{1}{2\pi}\iiint(y\,\omega''' - z\,\omega'')\frac{dV}{r^3},$$

und entsprechend für η und ζ. Andererseits bestehen für ω', ω'', ω''' die allgemeinen Gleichungen:

$$\frac{d^2\omega'}{dt^2} = b^{2\prime}\Delta\omega'; \qquad \frac{d^2\omega''}{dt^2} = b^{2\prime}\Delta\omega''; \qquad \frac{d^2\omega'''}{dt^2}\, b^{2\prime}\Delta\omega''',$$

und die Lösung dieser wird mit Poisson[1]) in der Form angesetzt:

---

1) Poisson, Mém. de l'Acad. 3. p. 130. 1818.

$$(10) \qquad \omega = \frac{t}{4\pi}\iint F(at)\,d\sigma + \frac{1}{4\pi}\frac{d}{dt}\,t\iint f(at)\,d\sigma,$$

wo $f(r)$ und $F(r)$ die Werthe von ω und $d\omega/dt$ für $t=0$ bedeuten. Die vollständige Lösung soll nun dadurch gewonnen werden, dass die durch (10) gegebenen Ausdrücke der ω in die Gleichungen (9) eingesetzt werden. Es ist aber ersichtlich, dass die Gleichungen (9), welche die Beziehung der Verrückungen in einem beliebigen Punkte zu den erregenden Bewegungen im Anfangspunkte ausdrücken sollen, den Bedingungen der Aufgabe nicht ganz entsprechen. Denn für den Beginn der Bewegung, für $t=0$, sind die Verrückungen ξ, η, ζ ausserhalb des Raumes V keineswegs gleich Null, sondern sie sind derart, wie sie dauernd bestehen würden, wenn die im Raume V für $t=0$ gegebenen Verrückungen ebenfalls als constante Verrückungen gegeben wären. Sie stellen also einen statischen Zwangszustand dar, wie er im ganzen Medium durch die gegebenen, von t unabhängigen Verrückungen im Raume V hervorgerufen werden würde. Während also die Gleichungen (10) dem dynamischen Probleme entsprechen, sind die Gleichungen (9) als Lösung eines statischen Problems anzusehen, und so besteht die Gesammtlösung von vornherein in einer Uebereinanderlagerung der Lösungen des statischen und des dynamischen Problems.

Man wird demnach die Gleichungen (4), welche die von Hrn. Hertz aufgestellte Lösung des electrischen Problems darstellen, zugleich als die Lösung des entsprechenden elastischen Problems betrachten können. Wenn man den Beweis dafür, dass in der That die durch diese Lösung bestimmte elastische Bewegung eine geradlinige Schwingung in der Richtung der Z-Axe im Nullpunkte zur Voraussetzung hat, nicht in der Herleitung der Stokes'schen Formeln erblicken will, so könnte man ihn in derselben Weise führen, wie ihn Hr. Hertz für das electrische Problem geführt hat. In der unmittelbaren Nachbarschaft des Nullpunktes kann man nämlich, indem man r unendlich klein gegen λ nimmt, die Verrückungscomponenten in der Form schreiben:

$$(11) \quad u = \frac{\partial}{\partial x} C\sin nt\,\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}; \quad v = \frac{\partial}{\partial y} C\sin nt\,\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}; \quad w = \frac{\partial}{\partial z} C\sin nt\,\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z},$$

d. h. sie erscheinen als Ableitungen eines potentialartigen Ausdrucks: $C.\sin nt\left(\partial(1/r)/\partial z\right)$. Dieser ist es, der von Hrn. Hertz als das Potential eines electrischen Doppelpunktes von periodisch veränderlichem electrischen Momente aufgefasst wird. Um die Bedeutung dieses Ausdrucks für das elastische Problem zu finden, sind einige weitere Betrachtungen nöthig. Wenn die Verrückungscomponenten u, v, w als Ableitungen einer Function:

$$(12) \qquad \varphi = C\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}$$

gegeben sind, so charakterisirt φ, da es der Gleichung $\Delta\varphi = 0$ genügt, offenbar einen Gleichgewichtszustand des elastischen, incompressiblen Mediums, einen durch äussere Kräfte in dem Medium aufrecht erhaltenen Zwangszustand. Von dem Zusammenhange der bestehenden Verrückungen macht man sich am besten ein Bild, wenn man die Verschiebungen aller der Theilchen in Betracht zieht, die auf einer um den Nullpunkt gelegten Kugelfläche liegen. Der Radius dieser Fläche sei R. Da die Verrückungen sämmtlich in der durch R und die Z-Axe gelegten Ebene stattfinden, so kann man sie in zwei Componenten, senkrecht und parallel zur Z-Axe, zerlegen und erhält für diese die Werthe:

$$(13) \quad \left\{\begin{aligned} p &= \sqrt{u^2+v^2} = \frac{3\,C\sin\alpha}{R^3}\cos\alpha, \\ w &= -\frac{C}{R^3} + \frac{3\,C\cos^2\alpha}{R^3} = +\frac{2\,C}{R^3} - \frac{3\,C\sin\alpha}{R^3}\sin\alpha. \end{aligned}\right.$$

Es ist daraus ersichtlich, dass sich die ganze Verrückung der Theilchen der Kugeloberfläche $r = R$ ansehen lässt als zusammengesetzt aus zwei Verschiebungen verschiedener Art: erstens aus einer Verrückung der ganzen Kugeloberfläche in der Richtung der positiven Z-Axe um den Betrag $2\,C/R^3$, und zweitens aus einer Verschiebung der Theilchen auf der Kugeloberfläche um den Betrag $-3\,C\sin\alpha/R^3$ parallel zu den durch die RZ-Ebene ausgeschnittenen Meridianen. Man kann demnach die Theilchen der Bedingung unterwerfen, dass sie zusammen eine feste Kugeloberfläche bilden, auf der sie nur tangentiale Verschiebungen zu erleiden im Stande sind. Dann würde der geschilderte Zwangszustand des Mediums

darin bestehen, dass die betreffende Kugel eine Verschiebung in der Z-Axe um die Grösse $A = 2\,C/R^3$ erfahren hat, wobei die Eigenschaft der Incompressibilität und die elastischen Kräfte des Mediums Verschiebungen der genannten Art auf der Kugeloberfläche bedingen. Die Gleichungen (11) entsprechen dann dem Falle, dass die Verschiebung keine constante, sondern eine periodisch wechselnde ist, und demnach geschehen die durch die Gleichungen (3) bestimmten elastischen Schwingungen des Mediums so, als ob eine den Nullpunkt umschliessende Kugelfläche der genannten Art vom unendlich kleinen Radius R Schwingungen in der Richtung der Z-Axe von der Amplitude $A = 2\,C/R^3$ ausführte.

Stokes bemerkt, die Glieder höherer Ordnung stellten eine Bewegung dar, wie sie durch die Bewegung fester Körper in einer incompressiblen, reibungslosen Flüssigkeit hervorgerufen würde. Auch dies folgt unmittelbar aus den zuletzt angestellten Betrachtungen, wenn man die Ergebnisse, zu denen Kirchhoff in der 18. Vorlesung seiner Mechanik bei der Behandlung des betreffenden Problems gelangt, zu Hülfe nimmt. Bewegt sich nämlich eine Kugel vom Radius R in einer incompressiblen, reibungslosen Flüssigkeit längs der Z-Axe mit einer Geschwindigkeit w, so sind die Geschwindigkeitscomponenten der Flüssigkeitstheilchen die Ableitungen eines Geschwindigkeitspotentiales φ von der Form:

$$\varphi = w \frac{R^3}{2} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}, \tag{14}$$

wobei r die Entfernung des betreffenden Theilchens vom Mittelpunkte der Kugel bedeutet. Andererseits sind in dem elastischen Problem die Geschwindigkeitscomponenten der Theilchen in der unmittelbaren Nähe des Nullpunktes gemäss den Gleichungen (11) die Ableitungen einer Function von der Form:

$$A\,n \,.\cos n t \cdot \frac{R^3}{2} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}. \tag{15}$$

Dabei bedeutet r die Entfernung des Theilchens vom Anfangspunkte der Coordinaten. Da aber die Amplituden der schwingenden Kugel unendlich klein sind, so kann man dafür unter Vernachlässigung der Quadrate der Amplitude

auch die Entfernung vom Kugelmittelpunkte einführen. Die Uebereinstimmung der Ausdrücke (14) und (15) ist dann unmittelbar ersichtlich.

Diese Betrachtungen setzen die Hertz'schen Versuche in eine gewisse Beziehung — natürlich rein formaler Natur — zu den hydrodynamischen Versuchen von Bjerknes. Die Arbeiten von Bjerknes behandeln ausführlich die Analogien, die zwischen der Wirkung einer in einer Flüssigkeit schwingenden Kugel und derjenigen eines magnetisch oder electrisch polarisirten Moleculs bestehen. Wenn die schwingende Kugel in jedem Momente ihrer Bewegung einem electrisch polarisirten Molecüle vergleichbar ist, so ist sie in der Gesammtheit ihrer Bewegung offenbar einem Molecül von periodisch veränderlichem Momente, d. h. einer Hertz'schen Schwingung, zu vergleichen. Aber diese Bemerkung ist nur für denjenigen Theil des Feldes um die electrische Schwingung herum gültig, für welchen r sehr klein gegen λ ist, also unter dem sin-Zeichen mr gegen nt vernachlässigt werden kann, d. h. nur für die unmittelbare Nachbarschaft der Schwingung.

Für etwas grössere Entfernungen, d. h. für solche Werthe von r, die mit λ vergleichbar sind, gelten die vollständigen Formeln (4). Dies ist das Gebiet, welches von Hrn. Hertz in verschiedenen Phasen der Bewegung durch Zeichnungen veranschaulicht worden ist. Nehmen wir statt der electrischen Schwingung eine elastische Schwingung in einem festen elastischen Körper, so können die von Hrn. Hertz gezeichneten Linien der electrischen Kraft zugleich als Linien der elastischen Verrückung aufgefasst werden, und dann bringen diese Linien einen Gedanken zur Verwirklichung, der sich ebenfalls bereits in der Stokes'schen Arbeit ausgesprochen findet. Die Bewegung geht nämlich für noch grössere Entfernungen, für Werthe von r, die gross gegen λ sind, in eine reine Transversalwelle über, indem in den Gleichungen (4) die Glieder höherer Ordnung verschwindend klein werden gegen diejenigen Glieder, welche — abgesehen von den Factoren x/r, y/r, z/r — die erste Potenz von r im Nenner enthalten. Im Hinblick darauf bemerkt Stokes, dass man mittels der Glieder höherer Ordnung in den Gleichungen (4)

einzusehen vermöchte, wie aus einer gegebenen geradlinigen Schwingung eine rein transversale Kugelwelle entstehen könnte. In der That veranschaulichen uns die Hertz'schen Zeichnungen diesen Vorgang auf das deutlichste.

Für praktische Fragen der Optik sind diese Glieder höherer Ordnung wegen der Kleinheit der Lichtwellenlängen niemals in Betracht gekommen, und Stokes hat wohl eben deswegen die erwähnte Idee nur angedeutet und nicht näher ausgeführt. Erst die electrischen Versuche des Hrn. Hertz haben den experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Glieder der Stokes'schen Entwicklung gebracht. Dagegen bestehen für die Glieder niedrigster Ordnung zwei Reihen von Erscheinungen in der Optik, in denen das durch jene Glieder ausgesprochene Gesetz einen experimentellen Ausdruck findet.

Stokes selbst hat seine Entwicklungen auf die Intensitätsvertheilung in der secundären Welle angewendet, daraus ein Gesetz über die Aenderung der Polarisationsrichtung abgeleitet und diese Formel experimentell an Glasgittern geprüft. Es dürfte hinreichend bekannt sein, dass die Versuche von Stokes zwar ein positives Ergebniss hatten, dass aber spätere Wiederholungen durch andere zu sehr widersprechenden Resultaten geführt haben.[1]) Dagegen liessen einige ältere Beobachtungen Arago's und Fraunhofer's bereits vermuthen, dass die gesuchten Erscheinungen im reflectirten Lichte besser ausgeprägt sein würden, und in der That hat Hr. Fröhlich[2]) an Glasgittern im reflectirt gebeugten Lichte eine Gesetzmässigkeit in Bezug auf die Lage der Polarisationsebene beobachtet, welche, wie Hr. Réthy[3]) nachgewiesen hat, mit den Gesetzen polarisirter Kugelwellen in Einklang steht. Auch der Gang der von mir[4]) untersuchten elliptischen Polarisation bei Reflexion an einem Silber-Collodium-Gitter hat sich durch eine etwas allgemeinere Fassung

---

1) Eine ausführliche Darstellung dieses lange geführten Streites habe ich in meiner Dissertation gegeben: „Ueber die elliptische Polarisation des reflectirt gebeugten Lichtes." Berlin, 1882.

2) Fröhlich, Wied. Ann. 1. p. 321. 1877.

3) Réthy, Wied. Ann. 11. p. 504. 1880.

4) W. König, Wied. Ann. 17. p. 1016. 1882.

jener Gesetze formuliren lassen. Doch ist nicht zu verkennen, dass Beugungsversuche dieser Art im Grunde in ihren Bedingungen viel zu verwickelt sind, als dass man die dabei beobachteten Gesetzmässigkeiten als eine directe Bestätigung der von Stokes angestellten mathematischen Entwicklungen betrachten könnte.

Dagegen gibt es eine andere Reihe optischer Erscheinungen, in denen das Gesetz der Intensitätsvertheilung nach der Stokes'schen Formel in vollkommener Reinheit zum Ausdruck kommt. Das ist die Zerstreuung des Lichtes durch sehr kleine Theilchen, wie sie im blauen Himmelslichte statt hat, und wie sie experimentell mit den Tyndall'schen aktinischen Wolken, im Brücke'schen Versuch und mit allen sehr fein vertheilten Emulsionen und Niederschlägen hervorgebracht werden kann. Das Gesetz der Intensitätsvertheilung in dem Lichte, das solche „trüben Medien" bei Beleuchtung mit geradlinig polarisirtem Lichte aussenden, ist besonders durch die Messungen Soret's[1]) und Lallemand's[2]) festgestellt worden. Wenn man die Annahme zu Grunde legt, dass die Schwingungen des Lichtes senkrecht zur Polarisationsebene stattfinden, so entspricht jenes von Soret und Lallemand gefundene Gesetz für die Vertheilung der Amplituden genau der Stokes'schen Formel in ihrer Beschränkung auf Glieder niedrigster Ordnung; es entspricht demnach auch genau dem Gesetz der Vertheilung der electrischen Kraft um eine geradlinige electrische Schwingung herum für grössere Entfernungen von dieser Schwingung. Man hat in diesem optischen Vorgange ein vollständiges Analogon zu dem von Hrn. Hertz studirten electrischen Vorgange. Da aber bei diesem optischen Vorgange die erregenden Schwingungen, von denen die beschriebenen polarisirten Kugelwellen ausgehen, durch das auf das trübe Medium einfallende Licht unterhalten werden, so ist es folgerichtig, diese Schwingungen nicht mit denen im primären, sondern mit denen im secundären electrischen Leiter zu vergleichen. Diese Be-

---

1) Soret, Compt. rend. **68.** p. 911. 1869; **69.** p. 1192. 1869; Arch. de Gen. **37.** p. 128. 1870.

2) Lallemand, Compt. rend. **69.** p. 189. 282. 917. 1294. 1869; Ann. de chim. et de phys. (4) **22.** p. 200. 1871.

merkung legt den Gedanken nahe, dass ähnlich wie bei den Hertz'schen Versuchen auch in den Licht- und Farbenerscheinungen dieser trüben Medien die Resonanz eine Rolle spielen und im besonderen das Vorherrschen der Strahlen von kurzer Wellenlänge in dem zerstreuten Lichte bedingen könnte. Wäre dem so, dann würde offenbar für jedes diffundirende Theilchen die Zusammensetzung des zerstreuten Lichtes durch die Grösse des Theilchens bedingt sein, und wenn man die Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge ausdrücken wollte, so müsste man neben dem Resonanzgesetz die relative Häufigkeit des Vorkommens der verschieden grossen Theilchen berücksichtigen.

Gegenüber dieser Schwierigkeit muss darauf hingewiesen werden, dass Lord Rayleigh auf Grund des Stokes'schen Theorems bereits eine Erklärung dieser Erscheinungen ohne Annahme von Resonanzwirkungen gegeben hat.[1]) Er nimmt vielmehr an, dass die störenden Theilchen so klein gegen die Wellenlänge seien, dass ihr Einfluss auf die Lichtbewegung sich nur in Form einer Vermehrung der schwingenden Aethermassen am Ort des Theilchens darstellt. Daraus ergibt sich dann das Gesetz, dass die Intensität des zerstreuten Lichtes der vierten Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional sei, ein Gesetz, das qualitativ die Erscheinungen jedenfalls ganz gut zum Ausdruck bringt; an einer genauen quantitativen Prüfung desselben fehlt es freilich noch. Es möge übrigens bemerkt werden, dass Lord Rayleigh eine Ableitung dieser Gesetze auch auf Grund der electromagnetischen Lichttheorie gegeben hat.[2])

Nach diesen Bemerkungen über die praktische Seite des behandelten Problems muss ich noch einmal zu den theoretischen Betrachtungen zurückkehren. Das Stokes'sche Theorem ist nach den ausführlichen Entwicklungen von Stokes noch mehrmals in einfacher Weise abgeleitet worden, so von Rayleigh in einer der genannten Arbeiten und später von Réthy in einer mit der Hertz'schen Form der Lösung genau übereinstimmenden Weise. Dabei ist von

---

1) Strutt, Phil. Mag. (4) **41.** p. 107. 274. 447. 1871.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **12.** p. 81. 1881.

Réthy darauf aufmerksam gemacht worden, dass es neben der besprochenen Form von Kugelwellen, wie sie durch die **Stokes'schen** Gleichungen charakterisirt ist, eine zweite Form gibt, die sich von der ersten nur dadurch unterscheidet, dass die Schwingungen des Aethers nicht in der durch den Strahl und die „Axe" der Kugelwelle gelegten Ebene, sondern senkrecht zu derselben vor sich gehen.

Man erhält diese Lösungen der Gleichungen (1), wenn man setzt:

$$(14)\quad \begin{cases} u = -\dfrac{\partial W}{\partial y}, \quad v = +\dfrac{\partial W}{\partial x}, \quad w = 0, \\ W = \dfrac{C}{r}\cos(mr - nt). \end{cases}$$

Dann ist:

$$(15)\quad \begin{cases} u = +\dfrac{Cy}{r^2}\left(m \sin\vartheta + \dfrac{\cos\vartheta}{r}\right), \\ v = -\dfrac{Cx}{r^2}\left(m \sin\vartheta + \dfrac{\cos\vartheta}{r}\right), \\ w = 0. \end{cases}$$

Hier ist die Bewegung überall eine rein transversale, sie steht senkrecht auf dem Radius r und ausserdem überall senkrecht auf der Z-Axe. Führt man wieder für $\sqrt{x^2+y^2}/r$ den Ausdruck $\sin\alpha$ ein, und setzt man $u^2 + v^2 = p^2$, so erhält man:

$$p = \frac{C.\sin\alpha}{r}\left(m.\sin\vartheta + \frac{\cos\vartheta}{r}\right).$$

Die Bewegung geht also so vor sich, als ob alle Theilchen, die in demselben Abstande vom Anfangspunkte liegen, eine zusammenhängende, feste Kugelschale bildeten, welche Schwingungen um die Z-Axe ausführt. Die Drehung dieser Kugel aus ihrer Gleichgewichtslage wäre im Bogenmaass gegeben durch:

$$\psi = \frac{p}{r.\sin\alpha} = \frac{C}{r^2}\left(m \sin\vartheta + \frac{\cos\vartheta}{r}\right).$$

Für die unmittelbare Nähe des Nullpunktes, d. h. für Werthe von r, die klein gegen λ sind, würde das erste Glied gegen das zweite und im Argument mr gegen nt zu vernachlässigen sein, und man hätte:

$$\psi = \frac{C.\cos nt}{r^3}.$$

Die Bewegung ist also eine solche, als ob im Anfangspunkt der Coordinaten ein kugelförmiges Element des Mediums vom Radius R periodische Schwingungen um die Z-Axe ausführte, deren Winkelamplitude C/R^3 wäre. Während demnach die zuerst besprochene Lösung die Wirkung einer auf das Medium im Anfangspunkte einwirkenden, periodisch wechselnden einfachen Kraft darstellt, entspricht diese zweite Lösung der Wirkung eines im Anfangspunkte angreifenden periodisch veränderlichen Kräftepaares.

Eine Vergleichung dieser Lösung mit der von Hertz für das besprochene electrische Problem aufgestellten Lösung lässt erkennen, dass die obigen Formeln (14) mit denjenigen Formeln übereinstimmen, welche die Vertheilung der magnetischen Kraft um eine geradlinige electrische Schwingung herum darstellen. In der That sind die Componenten der magnetischen Kraft nach Hertz[1]):

$$(16)\quad \begin{cases} L = \quad A\dfrac{d^2 \Pi}{d y d t} = - ElAn\dfrac{\vartheta}{\partial y}\dfrac{\cos\vartheta}{r}, \\ M = - A\dfrac{d^2 \Pi}{d x d t} = + ElAn\dfrac{\vartheta}{\partial x}\dfrac{\cos\vartheta}{r}, \\ N = 0. \end{cases}$$

Diese Formeln stimmen mit den Formeln (14) überein, wenn man $C = ElAn$ setzt. Man kann sich aber auch das Hertz'sche Problem umgekehrt denken. In den Grundgleichungen (1), (2) und (3) des Hertz'schen Aufsatzes sind die XYZ mit den LMN vollkommen vertauschbar, unter der alleinigen Voraussetzung, dass man die Vorzeichen der LMN oder die der XYZ umkehrt. Vertauscht man aber die für die XYZ aufgestellten Lösungen mit denen für die $-L$, $-M$, $-N$ und umgekehrt, so erhält man ein zweites System von Lösungen der Grundgleichungen. Dasselbe würde die Vertheilung der magnetischen und electrischen Kraft nicht um eine electrische, sondern um eine magnetische Schwingung herum darstellen, und für diesen Fall würde die Vertheilung der electrischen Kraft, gegeben durch die Gleichungen (16), genau der Vertheilung der elastischen Verrückun-

1) Hertz, l. c. p. 4.

gen in dem durch die Gleichungen (14) charakterisirten elastischen Probleme entsprechen. Natürlich könnte man sich an Stelle des im Nullpunkt in der Richtung der Z-Axe gelegenen magnetischen Doppelpunktes von dem periodisch wechselnden Momente $El \sin nt$ auch eine im Nullpunkte in der XY-Ebene liegende, unendlich kleine kreisförmige Strombahn denken, die von einem in Stärke und Richtung periodisch wechselnden Strome durchflossen würde.

Bei der Anwendung auf optische Probleme konnten von dieser zweiten Lösung natürlich auch nur wieder die Glieder niedrigster Ordnung in Betracht kommen. Dann unterschied sich aber der Charakter der durch diese Gleichungen gegebenen Kugelwelle von dem der zuerst besprochenen Kugelwelle nur in Bezug auf die Lage der Schwingungen. Infolge dessen war es bei der bekannten Unsicherheit, welche in der elastischen Optik hinsichtlich der Lage der Schwingungen zur Polarisationsebene besteht, unmöglich, bei den oben erwähnten Versuchen mit gebeugtem oder durch trübe Medien zerstreutem Lichte experimentell zu entscheiden, ob man es mit Kugelwellen der ersten oder der zweiten Art zu thun habe. Allein wenn man auf die Vorgänge zurückgeht, die im Mittelpunkte der Kugelwelle bei der einen und bei der anderen Art stattfinden müssen, so erscheint es mir einleuchtender, dass im Erregungsmittelpunkte die einfallende geradlinige Lichtschwingung wieder eine geradlinige, als dass sie eine drehende Schwingung hervorrufen sollte. Dann hätte man also in den genannten Fällen Kugelwellen der ersten Art vor sich, und man hätte demnach durch derartige Betrachtungen doch aus jenen Erscheinungen einen Schluss in Bezug auf die Lage der Schwingungen zur Polarisationsebene, und zwar einen Schluss zu Gunsten der Fresnel'schen Annahme ziehen können.

Leipzig, Juni 1889.

X. Ueber den Zusammenhang des Electricitätsverlustes durch Beleuchtung mit der Lichtabsorption; von Wilhelm Hallwachs.

(Aus den Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Nr. 12, 1889, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Angeregt durch die Versuche von Hrn. Hertz[1]) über die Wirkung des Lichtes auf den Inductionsfunken hatte ich vor einiger Zeit gezeigt[2]), dass bei der Belichtung negativ electrischer, blanker Metallplatten mit geeignetem, ultraviolettem Licht sich die negative Electricität den electrostatischen Kräften des Feldes folgend, zerstreut. Eine Reihe von Abhandlungen[3]) von den Herren Righi, Stoletow, Bichat, Bichat und Blondlot, Hoor u. a. erweiterten dann die Kenntnisse über das Phänomen, ich selbst war leider längere Zeit verhindert, die Untersuchung desselben fortzusetzen. Eine im Anschluss daran von mir gefundene Erscheinung[4]), die Electrisirung von Metallplatten durch Licht, hat namentlich durch die Herren Bichat und Blondlot[5]) eine willkommene Bestätigung und experimentelle Weiterführung erhalten. Die Untersuchung dieser letzteren Erscheinung, die vielleicht den Nachweis einer Verwandlung von Licht in Electricität ermöglichen würde, glaubte ich erst nach Bereicherung des Beobachtungsmaterials mit Erfolg in Angriff nehmen zu können.[6]) Dazu liess sich aber,

---

1) H. Hertz, Berl. Ber. 1887. p. 47; auch Wied. Ann. **31.** p. 983. 1887.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. **33.** p. 301. 1888.

3) A. Righi, Acad. dei Lincei 1888, auch Journ. de phys. 1888. p. 153; Phil. Mag. (5) **25.** p. 314. 1888; Compt. rend. **106.** p. 1349. 1888; **107.** p. 559. 1888. — A. Stoletow, Compt. rend. **106.** p. 1149 u. p. 1593. 1888; **107.** p. 91. 1888. — E. Bichat u. R. Blondlot, Compt. rend. **106.** p. 1349. 1888. — E. Bichat, Compt. rend. **107.** p. 557. 1888. — M. Hoor, Wien. Anz. **18.** 1888; Wien. Ber. II. Abth. **97.** p. 719. 1888.

4) W. Hallwachs, Gött. Nachr. 1888. p. 176; Wied. Ann. **34.** p. 731. 1888; Phil. Mag. (5) **26.** p. 78. 1888.

5) E. Bichat u. R. Blondlot, Compt. rend. **107.** p. 29 u. 557. 1888. Siehe auch A. Righi, Compt. rend. **107.** p. 559. 1888.

6) Es ist mir inzwischen gelungen, eine Electrisirung durch Belichtung bis zu Potentialen über 100 Volt zu erhalten.

wie mir schien, leichter die erstere Erscheinung verwenden. Die Versuche über dieselbe zielten darauf ab, den Zusammenhang des Electricitätsverlustes mit der Lichtabsorption klarer heraustreten zu lassen und manche Einwände zu untersuchen, welche man sich gegen das Vorhandensein dieses Zusammenhangs machen konnte.

§ 1. Die negative Electricität ging, wie sich gezeigt hatte, von den Metallplatten bei der Belichtung nicht mehr weg, wenn die zuerst frisch geputzte Oberfläche einige Zeit an der Luft gelegen hatte. Es vollzog sich dabei möglicherweise ein ähnlicher Process, wie bei der Belichtung der frischen Oberfläche, nach dessen Ablauf das Licht dann unwirksam bleiben musste.

Zunächst liess sich nachweisen, dass ein solcher Process nicht in einer Oxydation der Oberfläche bestehen kann. Zu diesem Zwecke setzte man den Strahlen einer Bogenlampe in geeigneter Entfernung ein isolirt aufgehängtes Kupferblech aus, welches mit einem Goldblattelectroskop in Verbindung stand. Bei alter Oberfläche nahm die negative Ladung bei der Belichtung in 5, 15, 30 und 45 Secunden um 8, 30, 60 und 80 Proc. ab. Nach dem Putzen der Oberfläche stieg die Abnahme auf 80, resp. 100 Proc. in 2, resp. 5 Secunden. Wurde dann das Blech ausgeglüht, so blieb die Wirkung dieselbe wie im letzten Fall und änderte sich auch dann nicht, als das Blech durch längeres Ausglühen vollständig mit einer Oxydschicht bedeckt wurde.

Ausser der Oxydation hätte vielleicht auch die Luftfeuchtigkeit, resp. auf der Metallplatte condensirter Wasserdampf, eine Rolle spielen können. Indess wurde die Schnelligkeit des Verlustes der negativen Electricität bei der Beleuchtung einer Kupferplatte nicht geändert, nachdem man dieselbe fünf Minuten in einen Dampfstrom gebracht, oder fünf Stunden ganz nahe über einer Wasserfläche belassen oder auch mit Wasser begossen und dann an der Luft getrocknet hatte.

Dass absorbirte Gase nicht etwa bei der Wirkung des Lichtes eine primäre Rolle spielen, geht aus den im Folgenden erwähnten Versuchen mit Flüssigkeiten hervor. Ich will damit über eine secundäre Rolle adsorbirter Gase,

welche, wie Hr. Hoor schliesst, die Träger der durch Convection von den Platten weggehenden Electricität sind, nichts aussagen.

Der quantitative Vergleich verschiedener Versuche über den Electricitätsverlust durch Licht findet in der Inconstanz des Lichtes oft eine Schwierigkeit. Um die einzelnen Resultate auf gleiche Lichtstärke zurückführen zu können, bediente ich mich einer frisch ausgeglühten Platin- oder auch einer vollständig oxydirten, neu ausgeglühten Kupferplatte. Das Ausglühen bringt diese Platten, wie die Versuche gezeigt haben, immer auf gleiche Empfindlichkeit für unser Phänomen und lässt sich schneller und mit constanterem Erfolg ausführen, wie mechanisches Reinigen der Oberflächen.

§ 2. Um das Beobachtungsmaterial zu bereichern und den Nachweis über einen Zusammenhang zwischen der Lichtabsorption und unserem Phänomen zu erleichtern, wurde eine Reihe von Flüssigkeiten auf ihre Empfindlichkeit für die Erscheinung untersucht. Dabei standen die Kohlen, zwischen welchen sich der Lichtbogen bildete, horizontal. Es umgab dieselben ein ebenfalls horizontal liegender Eisenblechcylinder von 15 cm Länge und 11 cm Durchmesser, welcher das Licht durch eine im Mantel nach unten zu befindliche, kreisförmige Oeffnung von etwa 3 cm Durchmesser hindurchliess. Die Strahlen gingen zunächst durch die kreisförmigen Oeffnungen zweier horizontaler Metallschirme; eine derselben war fast immer mit einer Gypsplatte, zuweilen auch mit einer Quarzplatte bedeckt, während eine Glimmerplatte, welche man nur während des Versuches hinwegnahm, die andere schloss. 30 cm vom Lichtbogen entfernt trafen die Strahlen auf die Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit. Diese befand sich in einem grossen, auf Schellackfüssen stehenden Uhrglas. Ein Platindraht tauchte in die Flüssigkeit und war andererseits mit dem Goldblattelectroskop verbunden.

Die Aufnahmefähigkeit von Flüssigkeiten für die Erscheinung hat man auch in der Weise zu ermitteln gesucht[1]),

1) A. Stoletow, Compt. rend. 106. p. 1593. 1888.

dass man Filtrirpapier mit derselben tränkte oder Drahtnetze mit denselben bedeckte. Die Versuchsbedingungen werden dadurch verwickelt; man kann diese Anordnung für sehr empfindliche Flüssigkeiten immerhin benutzen, bei weniger empfindlichen kommt man aber leicht zu unrichtigen Resultaten. Eine Flüssigkeit kann in einer Glasschale den Lichtstrahlen ausgesetzt sich unempfindlich erweisen, während sie bei den anderen Anordnungen unter Umständen eine Wirkung gibt.

Gewöhnliches Kohlenlicht erwies sich für weniger empfindliche Füssigkeiten zu schwach, weshalb Metallseelen in die Kohlen eingeführt wurden. Letztere erhielten der Länge nach eine Durchbohrung von etwa 2,5 mm Weite, in welche Al-, Zn- oder Sn-Drähte eingepasst wurden. Der Bogen liefert dann mehr ultraviolette Strahlen und erweist sich, wie schon die Herren Righi und Stoletow[1]) erwähnt haben, wirksamer.

Es nahmen die Erscheinung auf mit einer Stärke, wie die Metalle: wässerige Lösungen von Fuchsin, Cyanin, Jodgrün; mit geringerer Stärke wässerige Lösungen von salpetrigsaurem Kalium, Eosin, Hämatoxylin, Blauholz, Rothholz, sowie Ameisensäure und Anilin. Keine Wirkung erhielt man bei Wasser, wässerigen Lösungen von Chromsäure, Lackmus, übermangansaurem Kalium, Cobaltnitrat, Salpeter, Bromkalium, sowie bei Aceton und Amylacetat.

Die Lösungen besassen je nach den verschiedenen damit ausgeführten Versuchen sehr verschiedene Concentrationen. Um einen Anhalt darüber zu geben, wie sich die Empfindlichkeit mit der Concentration ändert, mag das Ergebniss einer Versuchsreihe mit verschieden concentrirten, wässerigen Fuchsinlösungen folgen. Bei einer 0,1 procentigen Lösung nahm die negative Ladung in einer Secunde um 70—80 Proc. ab. Die reciproken Werthe der Zeiten, innerhalb welcher eine gleiche Abnahme erfolgt, sind dann für Lösungen:

vom Procentgehalt	0,1	0,05	0,025	0,01	0,001	$0,0_{2}5$
	1,00	0,80	0,54	0,28	0,22	0,12.

Fuchsinlösung gelangte auch, durch längeres Auskochen

1) A. Righi, Phil. Mag. (5) **25.**, p. 314. 1888 u. a. a. oben citirten Orten. A. Stoletow, Compt. rend. **106.** p. 1149. 1888.

luftfrei gemacht, noch heiss zur Untersuchung und zeigte da dieselbe Empfindlichkeit, wie vor dem Auskochen. Es geht daraus hervor, dass absorbirte Gase bei der Wirkung des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper, wie schon § 1 erwähnt wurde, keine primäre Rolle spielen können.

Die weniger empfindlichen Flüssigkeiten zeigten unter Umständen auch dann einen Electricitätsverlust bei der Bestrahlung, wenn sie positiv geladen waren. Indessen konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, inwieweit dieser Verlust etwa durch die Wirkung des Lichtes auf die in den umgebenden Körpern influenzirte negative Electricität hervorgerufen wird.

§ 3. Nachdem genügendes Beobachtungsmaterial gewonnen war, ging ich darauf aus, zu untersuchen, ob eine einfache Beziehung zwischen der Lichtabsorption und der Aufnahmefähigkeit für unsere Erscheinung bestehe. Zunächst zeigte sich, dass alle Lösungen, welche bei der Beleuchtung eine ihnen mitgetheilte negativ electrische Ladung abgaben, die ultravioletten Strahlen äusserst stark absorbirten. Das letztere Verhalten, welches sich für einige Körper schon aus der Literatur ergab, wurde noch durch besondere Versuche für die einzelnen, verwendeten Flüssigkeiten nachgewiesen. Bei den orientirenden Beobachtungen überdeckte die eine Blendenöffnung der in § 2 erwähnten Versuchsanordnung ein cylindrisches Gefäss mit Marienglasboden, welches die auf ihre Absorption zu untersuchenden Flüssigkeiten aufnahm. Nach dem Durchgang durch die Lösung trafen die Lichtstrahlen auf ein Kupferblech, welches über der Flüssigkeitsschale lag, und nach den früheren Versuchen zu urtheilen, durch alle ultravioletten Strahlen erregbar war. Die Wirkung versagte nun schon beim Einfüllen äusserst verdünnter empfindlicher Lösungen, während sie durch Wasser ungeschwächt hindurchging, erstere mussten daher die erregenden ultravioletten Strahlen sehr stark absorbiren.

Später gelangte die Absorption nochmals mit Hülfe eines fluorescirenden Schirmes zur Untersuchung. Dabei gingen die Strahlen einer Bogenlampe, deren positive Kohle Sn enthielt, zunächst durch einen Spalt, dann durch einen Quarztrog für die absorbirenden Flüssigkeiten. Mit Hülfe einer

Quarzlinse und eines Quarzprismas wurde darauf auf einer Uranglasplatte in etwa 2 m Abstand vom Lichtbogen ein ultraviolettes Spectrum entworfen. Die Uranglasplatte sass in der Rückwand eines mit Tüchern gegen fremdes Licht geschützten Kastens, dessen Vorderseite, durch welche die Lichtstrahlen eintraten, eine Schiebervorrichtung aufnahm, sodass beliebige Theile des Spectrums ausgeblendet werden konnten. Schon bei Concentrationen von der Grössenordnung nach 0,01 Proc. enthielt man sehr starke Absorption im Ultraviolett. Es fand sich keine empfindliche Flüssigkeit, welche das Ultraviolett nicht sehr stark absorbirte.

Wenn nun auch dies Ergebniss eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür liefert, dass der Electricitätsverlust bei der Belichtung eine Folge der Absorption des Lichtes ist, so zeigte sich doch, dass eine einfache Beziehung zwischen den beiden Erscheinungen nicht besteht. Eine solche einfache Beziehung hätte darin bestehen können, dass die Strahlen eines gewissen Spectralbezirks, sobald sie von irgend einer Flüssigkeit absorbirt werden, den Electricitätsverlust hervorrufen, und dass diese Wirkung für verschiedene Flüssigkeiten bei gleicher Absorption nicht sehr verschieden ist.

Schon Versuche mit Lösungen von übermangansaurem und salpetrigsaurem Kalium machten die Gültigkeit dieser einfachen Beziehung unwahrscheinlich; am schlagendsten wurde dies mittelst wässeriger und alkoholischer Fuchsinlösung nachgewiesen. Eine 0,01 procentige alkoholische Fuchsinlösung zeigte sich, soweit die Genauigkeit der Versuchsanordnung es zu schliessen gestattete, als vollkommen unempfänglich für die Erscheinung, während bei der wässerigen Lösung von gleicher Concentration die Goldblättchen in zehn Secunden vollständig zusammenfielen. Dabei absorbirte die alkoholische Lösung sämmtliche Strahlen, welche auf die wässerige wirkten, sodass beim Einschieben eines mit alkoholischer Lösung gefüllten Marienglastroges zwischen Lichtbogen und wässerige Fuchsinlösung auf die letztere nicht mehr gewirkt wurde. Bei der spectralen Zerlegung ergab sich, dass die alkoholische Lösung bei gleicher Concentration dieselben Stralen, aber sehr viel kräftiger absorbirt wie die wässerige.

§ 4. Wenn danach eine ganz einfache Beziehung zwischen Lichtabsorption und Electricitätsverlust bei der Beleuchtung nicht besteht, so wird durch die erwähnten Versuche der Zusammenhang zwischen beiden doch sehr wahrscheinlich gemacht. Die Beziehung könnte von ähnlicher Art sein, wie bei der Fluorescenz. Unter anderem kommt bei derselben auch der Fall vor, dass die Lösung derselben Substanz in einem Lösungsmittel fluorescirt, im anderen nicht.

Einen derartigen Zusammenhang nachzuweisen, wurde auf folgendem Weg erstrebt. Man ging darauf aus, empfindliche Lösungen zu finden, welche im Ultraviolett selectiv absorbiren, und beabsichtigte dann die Versuche über den Electricitätsverlust bei der Beleuchtung mit diesen Lösungen unter abwechselnder Beleuchtung mit ultraviolettem Licht, welches, durchgelassen und solchem, welches absorbirt wird, anzustellen, indem man das Licht der Bogenlampe spectral zerlegte und die geeigneten Theile des Spectrums ausblendete.

Die Absorptionsspectra wurden mittelst der § 3 angegebenen Versuchsanordnung ermittelt. Von den drei hervorragend empfindlichen Flüssigkeiten: Cyanin-, Fuchsin- und Jodgrünlösung lieferte die erste keine deutliche Absorptionsbande; mit wachsender Concentration rückte vielmehr die Absorption ziemlich gleichmässig zu grösseren Wellenlängen vor. Bei einem Procentgehalt von 0,0036 war die Lösung etwa bis zur Wellenlänge 210×10^{-6} mm durchlässig, bei 0,012 Proc. bis 230×10^{-6}, bei 0,1 Proc. bis 330×10^{-6}, absorbirte zuletzt also fast das ganze Ultraviolett. Fuchsinlösung lieferte eine kräftige Absorptionsbande. Dieselbe lag etwa zwischen $\lambda = 250$ und $\lambda = 275$. Das übrige Ultraviolett wurde bei einer 0,006procentigen Lösung zu beiden Seiten der Absorptionsbande durchgelassen bis auf die Strahlen von $\lambda = 230$ ab nach kleineren Wellenlängen hin. Auch Jodgrünlösung ergab eine Bande, die sich bei einer 0,008procentigen Lösung etwa von $\lambda = 295$ bis $\lambda = 265$ erstreckte. Das übrige ultraviolette Licht wurde bis auf den letzten Theil, von $\lambda = 230$ ab zu kleineren Wellenlängen, absorbirt. Die Versuchsanordnung gestattete, Licht bis zur Wellenlänge 180 etwa wahrzunehmen. Mit derselben gelangten noch eine Reihe anderer Körper zur Untersuchung. Eine Lösung,

welche im äussersten Theil des Ultravioletts, jenseits $\lambda=230$ eine Absorptionsbande geliefert hätte, konnte nicht gefunden werden. Die bei den Versuchen zur Abhaltung des erregenden Lichtes benutzten Glimmer- und Glasplatten erwiesen sich als vollkommen undurchlässig für ultraviolettes Licht.

Setzte man die Fuchsin- oder Jodgrünlösung, nachdem sie negativ geladen war, nun dem spectral zerlegten Licht der Bogenlampe aus, so ging die Electricität nur sehr langsam weg. Um ein einigermassen reines Spectrum zu erhalten, durfte der Spalt nicht zu weit gemacht und die Entfernung von ihm bis zur electrisirten Lösung nicht zu klein gewählt werden. Die Versuchsanordnung wurde so günstig gestaltet, als es mit den vorhandenen Mitteln möglich erschien, indess blieb die Wirkung doch zu schwach, als dass man hätte daran denken können, einzelne Theile des Spectrums, hinsichtlich ihrer Fähigkeit, den Electricitätsverlust hervorzubringen, miteinander zu vergleichen.

Kräftigeres Licht geeigneter Spectralbezirke liess sich auch so erhalten, dass man die in § 2 angegebene Anordnung wählte, bei welcher das Licht des Bogens direct die in nur 30 cm Abstand aufgestellte Flüssigkeit bestrahlt, und in den Gang der Strahlen einen Quarztrog mit geeignet absorbirender Lösung einschaltete. Dazu erwiesen sich Lösungen von salpetrigsaurem Kalium, Cobaltnitrat und Brucin bei Anwendung von Jodgrün- oder auch Fuchsinlösung als empfindliche Flüssigkeiten brauchbar. Die Versuche mit ihnen führten zu dem Resultat, dass nur das alleräusserste Ultraviolett die Erscheinung bei diesen Körpern hervorruft. Dies ergab sich auf folgende Weise. Cobaltnitratlösung vom Procentgehalt 0,016 zeigt eine Absorptionsbande im Ultraviolett, welche fast ganz mit der des Jodgrüns zusammenfällt, etwa von $\lambda = 290$ bis $\lambda = 270$ reicht. Von $\lambda = 240$ ab wird alles Licht absorbirt, während dies bei Jodgrün von 0,008 Proc. erst von 230 ab geschieht. Es lässt somit die Cobaltlösung nur solches Licht durch, welches von der Jodgrünlösung nicht absorbirt wird. Ein Bestrahlungsversuch der letzteren ergab, dass dies Licht das electrische Phänomen nicht hervorzurufen vermag.

Trat an die Stelle der Cobaltnitratlösung eine solche

von salpetrigsaurem Kalium, so ergab sich auch nur eine äusserst geringe Wirkung. Letztere Lösung ist nur an einer Stelle durchlässig, wo die Cobaltlösung absorbirt, nämlich gerade da, wo das Absorptionsband der bestrahlten Jodgrünlösung liegt. Aus beiden Versuchen folgt, dass Licht von grösserer Wellenlänge als 240×10^{-6} mm die Erscheinung jedenfalls nur äusserst schwach hervorruft. Daraus, dass eine Wirkung gerade für das Licht, dem die Absorptionsbande des Jodgrüns entspricht, erhalten wurde, kann wegen der Schwäche derselben kein Schluss gezogen werden. Ein entsprechendes Resultat ergab sich bei der Bestrahlung der Fuchsinlösung.

Ueber die Wirkung des Lichtes von kleinerer Wellenlänge als 240 liess sich mit Hülfe von Brucin- und Aesculinlösung weiterer Aufschluss erhalten. Erstere Lösung zeigt bei einer Concentration von 0,004 zwei Absorptionsbanden diesseits von $\lambda = 240$, die sich nach dem Vorigen unter den angewendeten Verhältnissen bei den Bestrahlungsversuchen nicht deutlich geltend machen. Da aber die Lösung jenseits von $\lambda = 240$ noch bis $\lambda = 218$ etwa durchlässig ist, also in einem Spectralgebiet, von dem ein Theil durch Jodgrün- und Fuchsinlösung vollständig absorbirt wird (von $\lambda = 220$ an), so war von dem durch die Brucinlösung gegangenen Licht eine Wirkung zu erwarten. In der That verursachte dasselbe auf 0,008 procentige Jodgrünlösung wirkend in 20 Secunden eine Abnahme der negativen Ladung um 20 Proc. Fuchsinlösung gab ein entsprechendes Resultat. Unter Anwendung von 0,006 procentiger Aesculinlösung, welche das äusserste Ultraviolett nur bis $\lambda = 205$ absorbirt, trat eine Abnahme der negativen Ladung der Jodgrünlösung um 20 Proc. bereits in 12 Secunden ein, und es waren dazu nur 5 Secunden erforderlich, wenn der Absorptionstrog destillirtes Wasser enthielt, welches ja kein ultraviolettes Licht absorbirt. Es mag noch darauf hingewiesen werden, dass das Zinnspectrum genügend gleichmässig vertheilte Linien in ausreichender Anzahl besitzt, um den erwähnten Schluss, dass nur das äusserste Ultraviolett bei den verwendeten Flüssigkeiten das electrische Phänomen hervorruft, zu gestatten.

In diesen äussersten Theil des Spectrums konnten nun,

wie schon früher erwähnt, bei den untersuchten Flüssigkeiten Absorptionsbanden nicht gefunden werden. In demjenigen Theil des Ultravioletts aber, wo sich Banden zeigten, ist die Wirkung nur sehr schwach. Es wird also nur mit ganz besonders kräftigen Hülfsmitteln gelingen können, den einwandfreien Nachweis für den Zusammenhang zwischen Absorption und Zerstreuung der Electricität durch Licht auf dem eingeschlagenen Wege zu liefern. Indess scheint mir dieser Zusammenhang doch hinlänglich wahrscheinlich gemacht, um bei weiteren Versuchen als Annahme mit Vortheil zu Grunde gelegt werden zu dürfen.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg, April 1889.

XI. *Ueber einen selbstthätigen Stromunterbrecher; von A. Elsas.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 17—21.)

Beim Wagner'schen Hammer und den nach dem Princip desselben construirten Unterbrechungsapparaten benutzt man die Transversalschwingungen einer Lamelle oder eines Stabes, um periodisch einen electrischen Strom zu schliessen und zu öffnen.

Will man eine langsam arbeitende selbstthätige Unterbrechung haben, so ist die Anwendung transversal schwingender elastischer Stäbe zum Betriebe mit Unbequemlichkeiten verknüpft. Ich habe mich in solchem Falle mit Vortheil der Torsionsschwingungen eines zwischen zwei festen Punkten horizontal ausgespannten Drahtes bedient und die Unterbrechungsvorrichtung auf diesem befestigt, wie es Fig. 17, welche kaum einer Erläuterung bedarf, schematisch zeigt. Die miteinander in leitender Verbindung stehenden Platinspitzen *a* und *b* liegen in einer Ebene, welche die Axe des Drahtes in dessen Mitte senkrecht schneidet, beide tauchen in Quecksilbernäpfe. Die senkrecht unter der Axe liegende Spitze *a* wird durch die drehende Schwingungsbewegung des Drahtes nicht aus dem Quecksilber herausgehoben, wohl aber die Spitze *b*, wenn sie nicht zu tief eintaucht. Gegenüber von *b* ist in dem Träger der Spitzen ein starker Draht ein-

geschraubt, welcher ein kleines Eisenplättchen trägt. Dieses geht also nach unten, wenn *b* sich aufwärts bewegt, und wird gehoben, wenn *b* nach unten geht. Der Quecksilbernapf *a* ist mit einem unter dem Eisenplättchen stehenden kleinen Electromagnet, dieser mit dem einen Pole eines galvanischen Elements leitend verbunden, während der Napf *b* mit dem anderen Pole desselben in Verbindung steht. Taucht also die Spitze *b* in das Quecksilber, so ist der Stromkreis geschlossen, und der Electromagnet zieht das Eisenplättchen an, bis die Verbindung in *b* unterbrochen wird. Bei Anwendung eines starken Clavierdrahtes (etwa 1—1,5 mm dick) von 30 cm Länge erfolgt die Unterbrechung nur zwei- bis dreimal in der Secunde. Ein einziges Leclanché-Element genügt zum Betriebe.

Fig. 18 stellt einen Demonstrationsapparat, eine Art selbstthätiger Wippe, dar, welcher mir wesentliche Dienste geleistet hat und dazu bestimmt ist, mit Hülfe der nach dem beschriebenen Princip permanent unterhaltenen Torsionsschwingungen eines Drahtes mehrere Stromkreise synchron zu öffnen und zu schliessen.

Die selbstthätige Unterbrechung ist in der Mitte der Zeichnung sichtbar, der Electromagnet vorn. Neben diesem stehen links und rechts Quecksilbernäpfe, die wir mit *v* und *v'* bezeichnen wollen. Unter dem Träger der Unterbrechungsvorrichtung, einem Ebonitklötzchen, ist in der Mitte der Napf *a* der Fig. 17 sichtbar, neben diesem wieder zwei Näpfe, *m* und *m'*. Hinten sieht man ebenfalls drei Quecksilbernäpfe, von denen der mittlere der Napf *b* der Fig. 17 ist; die anderen wollen wir *h* und *h'* nennen. Der Ebonitklotz trägt links drei miteinander leitend verbundene Platinspitzen, welche in die Näpfe *v*, *m* und *h* tauchen; rechts tauchen eben solche Spitzen in die Näpfe *v'*, *m'* und *h'*. Sämmtliche Näpfe sind mit Klemmschrauben in Verbindung, damit man sie bequem in einen Leitungskreis einfügen kann.

Fig. 19 versinnlicht den Gebrauch des Apparates zur abwechselnden Verbindung eines Voltameters *V* mit einer Säule *S* und einem Galvanometer *G*, um die Grösse der electrolytischen Polarisation zu bestimmen. Das Voltameter ist mit den mittleren Näpfen *m* und *m'* verbunden, die Bat-

terie mit den vorderen v und v', das Galvanometer mit den hinteren h und h'. Die Näpfe sind so eingestellt, dass nur die Spitzen m in das Quecksilber eintauchen, wenn der Apparat in Ruhe ist, während die geringste Neigung nach vorn die Contacte mit v und v' und die umgekehrte Bewegung die Contacte mit h und h' herstellt. Ist nun die Unterbrechungsvorrichtung in Thätigkeit, so wird abwechselnd der Stromkreis $S v m V m' v' S$ und der Stromkreis $G h m V m' h' G$ geschlossen. Wenn das Galvanometer eine langsam schwingende Nadel besitzt, so schlägt diese infolge der vom polarisirten Voltameter herrührenden Stromstösse aus; die Nadel vibrirt innerhalb fester Grenzen um eine mittlere Lage, und man kann diesen mittleren Ausschlag zur Messung des Polarisationsstromes benutzen.

Bei der Wahl des Galvanometers hat man ziemlich freie Hand, wenn man Versuche mit dem Wasservoltameter macht. da die electromotorische Kraft der Polarisation in diesem Falle so bedeutend ist, dass einfache Tangentenbussolen schon erhebliche Ausschläge geben. Dagegen muss der Unterbrechungsapparat so aufgestellt werden, dass er nicht leicht während der Versuche zufällige Erschütterungen erfährt, und die Quecksilberkuppen müssen stets rein und blank sein. Auf das Quecksilber des Napfes b (Fig. 17) wird man Alkohol giessen, um die Verbrennung des Quecksilbers zu verhindern, bei den anderen Näpfen ist die schützende Alkoholschicht weder nothwendig, noch angebracht, da sie die Einstellung der Näpfe erschwert und die Sicherheit der Unterbrechung gefährdet.

Zur Demonstration der Gesetze der Induction in Spiralen lässt sich unser Apparat mit demselben Vortheil benutzen, wie zur Erläuterung der Polarisationserscheinung im Voltameter.

Man denke sich in Fig. 19 das Voltameter durch eine Spirale ersetzt; dann wird, wenn man an den Verbindungen nichts ändert, die Spirale in regelmässigem Wechsel mit der Säule S, resp. mit dem Galvanometer G verbunden, und dieses wird durch die periodischen Oeffnungsextraströme der Spirale abgelenkt. Ich will einen Versuch als Beispiel anführen: Als Stromquelle diente ein Leclanché-Element, die

Spule war mit 0,4 mm dickem, mit Seide besponnenem Kupferdraht in ca. 2000 Windungen bewickelt; der Extrastrom wurde mit der Sinustangentenbussole von Siemens und Halske (Wickelung II) gemessen; es ergab sich ein mittlerer Ausschlag von 16,75°, da die Zeigernadel zwischen 16,5 und 17,0° vibrirte. Es ist klar, dass die Gesetze der Selbstinduction, die Abhängigkeit der letzteren von der Stromstärke, der Einfluss eines in die Spirale geschobenen Eisendrahtbündels oder eines massiven Eisenkerns u. dergl. viel anschaulicher durch constante Ausschläge des Galvanometers demonstrirt werden, als durch die Wirkung einzelner Stromstösse. Dazu kommt, dass die an den Unterbrechungsstellen auftretenden Funken sehr leicht erkennen lassen, ob die Einstellung der Quecksilbernäpfe die richtige ist, wodurch eine rasche und sichere Einrichtung des Experiments ermöglicht wird.

Sowohl bei den Versuchen über die galvanische Polarisation als auch bei denjenigen über die Selbstinduction wird es zweckmässig sein, in den Leitungskreis des zum Betriebe des Apparates dienenden Stromes einen einfachen Schlüssel und hinter die Säule einen Commutator zu schalten, damit die Umkehrung des vom Galvanometer gemessenen Stromes bei Umkehrung des primären Stromes gezeigt werden kann.

Einer selbstthätigen Wippe bedarf man auch zum Nachweise des Entladungsstromes eines Condensators. Ich habe diesen Versuch ausgeführt mit einer Batterie von 15 bis 25 Volt electromotorischer Kraft und dem Fizeau'schen Condensator aus einem Ruhmkorff'schen Inductionsapparat älterer Construction. Die Schaltungsweise ist wieder die durch Fig. 19 dargestellte; nur ist statt des Voltameters der Condensator zu denken. Das Galvanometer muss hier natürlich ein empfindlicher Apparat mit Spiegelablesung sein.

Die schematischen Figuren 20 und 21 zeigen, wie der Apparat als Disjunctor zur Demonstration der Wechselströme in einer Inductionsspirale gebraucht werden kann. Von dem Napf m geht ein Draht zur Säule S, von dieser einer zur primären Spirale P, und deren zweiter Pol ist mit dem Napf v verbunden. Von der Inductionsspirale J geht ein Draht zum Galvanometer G, welches weiter mit m' verbunden ist,

während die Spirale andererseits mit v' in Verbindung steht (Fig. 20), wenn man den Schliessungsinductionsstrom untersuchen will. Denn da m mit v, m' mit v' gleichzeitig verbunden wird, wenn man die Näpfe v und v' richtig eingestellt hat, werden die beiden Stromkreise, der primäre und der secundäre, zu gleicher Zeit geschlossen und wieder geöffnet, und die Nadel des Galvanometers wird durch die bei der Schliessung auftretenden Inductionsströme dauernd abgelenkt.

Die Näpfe h und h' finden bei diesem Versuch keine Verwendung. Man wird indessen gut thun, sie mit reinem Quecksilber gefüllt zu halten und sie annähernd richtig zu stellen, damit man sofort die Oeffnungsinductionsströme zeigen kann. Zu diesem Zwecke hat man nur m' und h' statt m' und v' in den secundären Stromkreis zu schalten, wie es Fig. 21 zeigt. Ist dann die feinere Einstellung gemacht, so wird die Verbindung $m'h'$ hergestellt, wenn mv sich öffnet, und unterbrochen, wenn mv sich schliesst.

Es ist zu beachten, dass man die günstigsten Verhältnisse hat, wenn man zunächst die Quecksilberkuppe, an der die Unterbrechung des secundären Kreises stattfindet, so tief stellt, dass der Inductionsstrom nicht voll zur Entfaltung kommt, und dann erst die Näpfe so lange in die Höhe schraubt, bis der Ausschlag des Galvanometers nicht mehr wächst. Stellt man bei der Demonstration der Schliessungsströme v' zu hoch, so wird die Verbindung in v' später unterbrochen als in v; es gehen dann auch die Oeffnungsströme durch das Galvanometer, und man erhält gar keine Ablenkung. Ebenso gehen die Wechselströme durch das Galvanometer, wenn man bei der Schaltung Fig. 21 h' zu hoch stellt, da die Verbindung in h' noch nicht gelöst ist, wenn der primäre Kreis sich in v schliesst. Als ein Beispiel führe ich an: Stromquelle 2 Leclanché-Elemente, primäre Wickelung 280 Windungen 0,7 mm starken, übersponnenen Kupferdrahtes, secundäre Wickelung (direct auf die primäre gespult) 2000 Windungen 0,4 mm starken Kupferdrahtes; der Ausschlag an der Siemens'schen Sinustangentenbussole war im Mittel 53°. Dabei erschien die Intensität der Oeffnungs- und Schliessungsströme einander merklich gleich, da man die

Differenz zwischen den entsprechenden Ausschlägen leicht unter $\pm 1^0$ bringen konnte.

Bei allen Versuchen hat man darauf zu sehen, dass die Platinspitzen und Quecksilberoberflächen vollkommen rein und blank sind, da Verunreinigungen die Regelmässigkeit der Schwingungen beeinträchtigen und dadurch eine constante Ablenkung des Galvanometers unmöglich machen. Ferner ist es nothwendig, den Apparat so aufzustellen, dass er nicht während der Demonstration zufälligen Erschütterungen ausgesetzt ist, die ebenfalls ein unregelmässiges Schwanken der Galvanometernadel zur Folge haben würden. Treten an den Unterbrechungsstellen stärkere Funken auf (wie z. B. bei den Versuchen mit Extrastrom- und Inductionsspiralen), so ist es zweckmässig, reinen Alkohol auf das Quecksilber zu giessen, um die Contactstelle rein zu halten.

Um die bei jedem Versuch nöthigen Einstellungen der Quecksilbernäpfe zu erleichtern, sind die stählernen Träger derselben mit einem Schraubengewinde versehen und in einer festen Mutter verstellbar gemacht; zur Sicherung der Einstellung dient eine auf dem Träger laufende Contremutter.

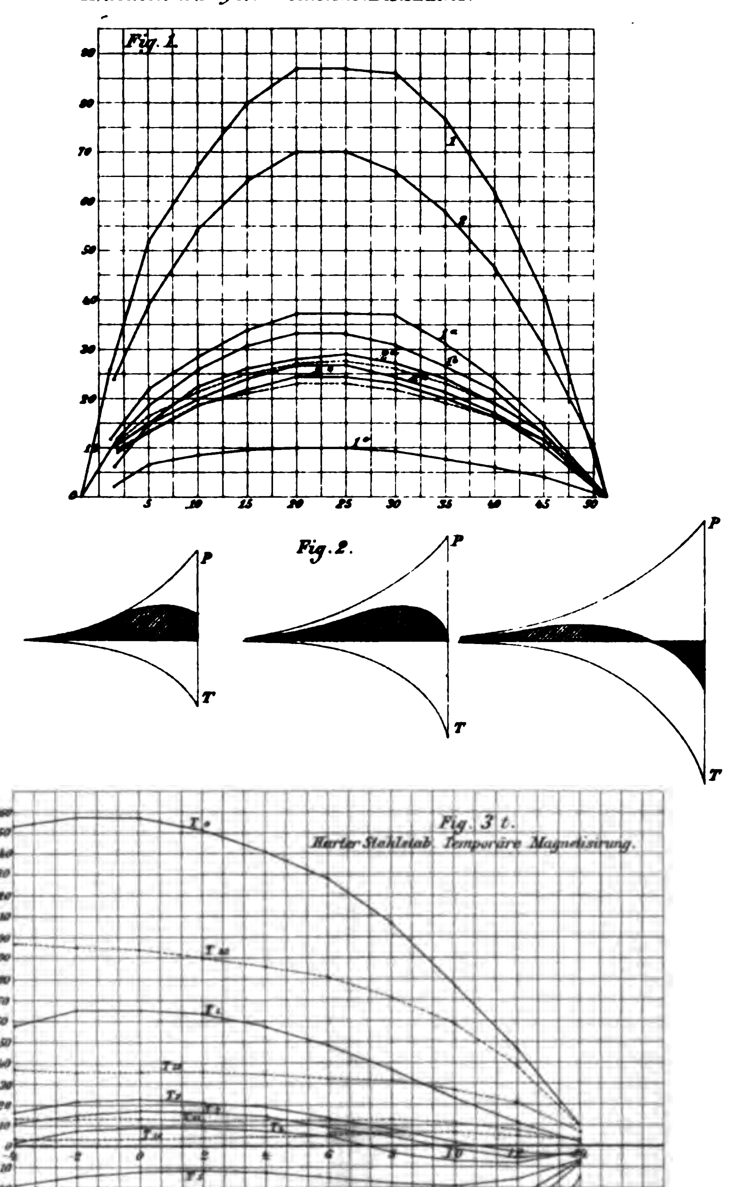
Auch bei Laboratoriumsversuchen lässt sich unser Apparat oft mit Vortheil verwenden. Hat man beispielsweise Widerstände mit Selbstinduction zu messen, so wird man bei Anwendung der Brückenmethode constante Ströme benutzen, und um die Stromlosigkeit der Brücke mit Hülfe des Telephons zu constatiren, dieses zwischen die Unterbrechungsnäpfe v und v' schalten, während m und m' mit den Endklemmen der Brücke verbunden werden. Der bei fehlender Abgleichung der Widerstände in der Brücke vorhandene Strom wird durch unseren Apparat periodisch unterbrochen und verursacht ein Geräusch im Telephon, welches verschwindet, wenn die Abgleichung erreicht ist.

Verfertiger meines Modells ist der Universitätsmechaniker Fr. Engel in Marburg.

Marburg, im Februar 1889.

Berichtigung.

Bd. XXXVII. (M. Wolf.) p. 312 Z. 1 v. u. ist nach „Zunahme“ einzuschalten „der electrischen Kraft für eine Zunahme“.


Fig. 1.
Fig. 2.
P
T
Fig. 3 t.
Harter Stahlstab. Temporäre Magnetisirung.